No d'ordre : 470

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

Guy MEYER

Première thèse :

Synthèse et étude de Polymères Fluorescents et Photoxydables

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 juin 1968 devant la commission d'examen

MM. R. LOMBARD Président
H. BENOIT Examinateur
J. PARROD »
G. RIO Invité
Ph. WAHL »

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552713_0012

No d'ordre :

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences

par

Guy MEYER

Première thèse :

Synthèse et étude de Polymères Fluorescents et Photoxydables

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 juin 1968 devant la commission d'examen

MM.	R. LOMBARD	Président
	H. BENOIT	Examinateur
	J. PARROD	»
	G. RIO	Invité
	Ph. WAHL	»

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Ptofesseurs Honoreires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch.EHRESMANN, M. FRECHET, H..GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch.SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul diff. et intégr. et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryol. exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Phys. Gén. et Phys. nucl.
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique gén. et phys. corp.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIEGKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochim. des Hts. Polym. industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique math.
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences associés

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A ma femme

Ils ont su m'apporter un soutien constant

Je dédie ce travail à
Monsieur le Professeur J. PARROD
pour le remercier de la part prépondérante qu'il y a prise par ses judicieux conseils et ses encouragements inlassablement prodigués. Sous sa direction profondément humaine, j'ai appris à aimer la recherche.

Je prie Messieurs les Professeurs Ch. SADRON et H. BENOIT, ancien et actuel directeurs du Centre de Recherches sur les Macromolécules, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me recevant dans leur "maison".

Le climat favorable qu'ils ont su y créer, permet à chacun de travailler sans contrainte inutile. En particulier, la collaboration scientifique peut s'établir aisément, lorsqu'elle est souhaitée de part et d'autre.

Je remercie d'autre part Monsieur le Professeur R.LOMBARD d'avoir bien voulu assumer la présidence de mon jury.

Je suis très reconnaissant à Messieurs G. RIO, Professeur à la Sorbonne et Ph. WAHL, Maître de recherche au CNRS de m'avoir apporté, chacun dans le domaine où il excelle, la caution de leur autorité. Grâce à ce dernier, un appréciable travail commun sur la fluorescence se poursuit depuis un certain temps.

Enfin, j'adresse un grand merci à tous mes collègues du CRM; tous ont participé à ce travail, qui par de fructueuses discussions et des conseils, qui par la préparation, le don ou l'analyse de produits, qui enfin par des travaux de secrétariat, de verrerie ou de mécanique.

- - - - - - - - - - -

TABLE DES MATIERES

	Pages
- INTRODUCTION GENERALE .	1
0 - INTRODUCTION	3
0.1) La photoxydabilité réversible	3
0.1.1) Historique	3
0.1.2) Généralités sur les photoxydes	5
0.1.3) Etude expérimentale	7
0.2) Le diphényl-9,10 anthracène (DPA)	8
0.2.1) Préparation	9
0.2.2) Structure	9
0.2.3) Propriétés	9
1 - TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES	12
1.1) Dosages chimiques	12
1.2) Chromatographie sur couche mince	12
1.3) Spectrographie d'absorption	17
1.4) Renseignements sommaires sur les autres méthodes utilisées	20
2 - INTRODUCTION DU DPA SUR UNE CHAINE MACROMOLECULAIRE	24
2.1) Polymérisation d'un dérivé vinylique du DPA	24
2.1.1) Place de la double liaison	24
2.1.2) Méthode générale de préparation	25
2.2) Synthèse du motif DPA sur un site adéquat d'une chaîne macromoléculaire	27

Pages

3 - SYNTHESE DE DERIVES CONTENANT LE DPA 28

Tableau synoptique des substances préparées 28

3.1) Généralités sur les substances de départ 29

3.1.1) Le phényloxanthranol 29

3.1.2) Les magnésiens 29

3.1.3) L'anthraquinone 29

3.2) Dérivés vinyliques du DPA 29

3.2.1) Synthèse du styryl-9 phényl-10 anthracène 29

3.2.2) Synthèse du distyryl-9,10 anthracène 35

3.3) Synthèse d'un dérivé éthylé du DPA 36

4 - PREPARATION D'HOMOPOLYMERES 38

4.1) Polymérisation des dérivés vinyliques préparés 38

4.1.1) Polymérisation du styryl-phényl-anthracène 38

4.1.2) Polymérisation du distyryl-anthracène 43

4.2) Action de la phényl-méthoxyanthrone sur le polystyryl-lithium 44

5 - COPOLYMERES AVEC LE STYRENE 48

5.1) Méthodes d'identification 49

5.2) Propriétés des copolymères 52

5.3) Copolymérisation par voie radicalaire 52

5.4) Copolymérisation par voie anionique 55

Pages

6 - ETUDES DE POLARISATION DE FLUORESCENCE DE SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES 62

6.0) Introduction 62

6.1) Fondements théoriques 63

6.1.1) Polarisation avec excitation continue 63

6.1.2) Mesures de décroissance de la fluorescence polarisée 66

6.2) Partie expérimentale 68

6.2.1) Etude d'un polymère statistique 68

6.2.2) Etude de polymères anioniques 73

6.3) Discussion des résultats 75

6.3.1) Vérification expérimentale de la théorie 75

6.3.2) Structure des polymères anioniques 78

6.3.3) Evaluation de l'unité rotationnelle 79

6.4) Application à l'identification de copolymères 80

7 - ETUDE DE LA PHOTOXYDABILITE REVERSIBLE 84

7.1) Essais de photoxydation comparatifs 84

7.2) La photoxydation des copolymères en solution 85

Pages

7.2.1) Photoxydation de mélanges mécaniques 85

7.2.2) Photoxydation de copolymères 88

7.3) Photoxydation à l'état solide 90

CONCLUSION GENERALE 93

BIBLIOGRAPHIE

- - - - - - - - - - -

A B R E V I A T I O N S

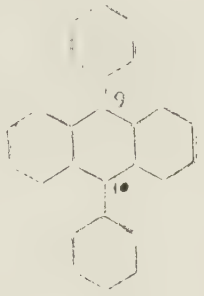
Nous avons été obligés, afin de faciliter la lecture de ce mémoire, d'utiliser quelques abréviations. Nous en donnons ici la liste :

- DPA . . . . . : diphényl-9,10 anthracène
- SPA . . . . . : styryl-9 phényl-10 anthracène
- poly-SPA . . . . . : polymère du précédent
- DSA . . . . . : distyryl-9,10 anthracène
- PS . . . . . : polystyrène

- - - - -

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux qui font l'objet de cet exposé ont pour point de départ les recherches de Moureu et Dufraisse sur la photoxydabilité réversible de certaines substances organiques, des acènes en particulier. Un composé modèle, qui illustre bien ce phénomène, est le diphényl-9,10 anthracène :



Parallèlement, l'intérêt croissant porté à la photochimie a poussé de nombreux auteurs à étudier également les autres propriétés de ce corps. Il convient de citer surtout la fluorescence de ses solutions et son aptitude à donner des anions et des cations, dont la recombinaison s'accompagne de phénomènes de luminescence.

Jusqu'à ce jour, toutes les études ont été faites sur le diphényl-9,10 anthracène lui-même. Il était donc intéressant de tenter de réunir sur une chaîne macromoléculaire un certain nombre de motifs élémentaires de cette espèce. Par le jeu de leurs interactions, de nouveaux caractères étaient susceptibles d'apparaître.

Dans une perspective toute différente, de rares auteurs ont, en fixant un groupe vinylique sur le cycle de l'anthracène , réalisé la aynthèse de polymères semblables à ceux dont nous nous proposions la préparation. Mais ils ont obtenu des oligomères dont le degré de polymérisation ne dépasse

guère la dizaine. En outre, sauf par le diphényl-9,10 anthracène, les méso-sommets participent en général à la réaction et d'autres produits que les polymères attendus se forment.

Nous avons, pour notre part, jugé préférable de fixer la double liaison en para sur un (ou les deux) substituant phényl du diphényl-9,10 anthracène. Cette position nous a paru plus propice à la formation de macromolécules de masse élevée, tout en perturbant moins la répartition électronique du cycle, responsable des propriétés originales du diphényl-9,10 anthracène.

Plan du mémoire :

Nous avons placé en tête du présent mémoire une étude du phénomène de photoxydabilité réversible et des principales caractéristiques du diphényl-anthracène (Introduction).

Suit un Chapitre qui détaille les techniques utilisées pour caractériser et étudier les produits préparés (Chapitre I).

Puis nous avons décrit successivement la synthèse du monomère, le styryl-9 phényl-10 anthracène et de certains composés voisins (Chapitres II et III); sa polymérisation (Chapitre IV) et sa copolymérisation avec le styrène (Chapitre V).

Sur les macromolécules ainsi préparées, nous avons abordé l'étude des deux propriétés principales du diphényl-9,10 anthracène, à savoir la fluorescence (Chapitre VI) et sa photoxydabilité (Chapitre VII) soit en solution, soit à l'état solide.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont exposés dans la Conclusion de ce mémoire.

* * *
* * * *

0 - INTRODUCTION

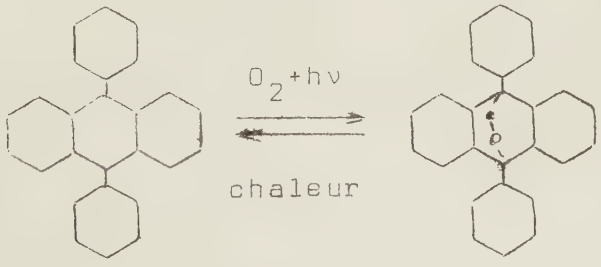
0.1 - La photoxydabilité réversible

0.1.1) Historique

Dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, en 1926, MOUREU, DUFRAISSE et DEAN [1] décrivent la préparation d'un nouvel hydrocarbure, auquel ils donnent le nom de rubrène, à cause de sa coloration rouge. Cette substance "peut fixer l'oxygène libre sous l'influence de la lumière, en se décolorant.... ; (son) oxydation donne naissance à un produit blanc.... qui présente la remarquable propriété de se dissocier sous l'action de la chaleur, en régénérant ses constituants".

Par ces mots est annoncée la découverte du phénomène de photoxydabilité réversible. Pour la première fois, on a mis en évidence un composé organique capable de fixer, puis de restituer l'oxygène, sans être lui-même détruit au cours de ces réactions.

Plus tard, vers 1935, alors que la structure du rubrène est encore inconnue, DUFRAISSE et ETIENNE [2] partant de considérations théoriques, émettent l'hypothèse, vérifiée par la suite, que le diphényl-9,10 anthracène (DPA) doit être également photoxydable. Ils indiquent en même temps quelle peut être la place de l'oxygène dans la molécule :



Tous les acènes sont alors examinés, en commençant par l'anthracène. Il fixe bien l'oxygène à la lumière, mais ne le libère pas par chauffage : à 120° C, le photoxyde explose [3].

Le rendement en oxygène libéré est nul dans ce cas. Il est au contraire maximal pour le DPA. Tous les autres photoxydes se placent entre ces limites.

La recherche systématique de l'influence des substituants en méso montre que les aryles favorisent la photoxydabilité réversible [4] et le DPA apparaît ainsi comme la molécule la plus favorable pour l'étude du phénomène.

Tous les photoxydes libèrent leur oxygène à des températures variant entre 100° et 200° C. Mais en 1939, DUFRAISSE et VELLUZ [5] signalent une exception intéressante : le photoxy-diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène rend son oxygène dès la température ordinaire, en émettant de plus une vive luminescence. Plus tard, l'étude spectroscopique montrera que dans ce cas, l'oxygène ne se fixe pas en 9,10 comme chez les photoxydes connus jusque là, mais bien en 1,4.

L'importance de la présence des groupes méthoxy en 1,4 incite DUFRAISSE et ses collaborateurs [6] à étudier systématiquement l'influence de divers substituants en α des méso-sommets sur la photoxydabilité des acènes.

Puis, à partir de 1946, DUFRAISSE [7] étend ses recherches aux hétérocycles pentadiéniques. Il met en évidence la formation de photoxydes, sans pouvoir les isoler tous, à cause de leur instabilité. De plus, ils sont toujours accompagnés d'autres produits d'oxydation.

La photoxylophine et le photoxytétraphénylpyrrole semblent à première vue constituer une exception, car ils

libèrent tout l'oxygène [8]. Mais l'étude de leur structure montre qu'il s'agit d'hydroperoxydes isomères [9]. Ce fait est remarquable, puisqu'il implique que l'oxygène, lorsqu'il se fixe réversiblement, n'est pas obligatoirement relié à deux atomes de carbone.

En 1953, SCHENCK [10] utilise pour la première fois des sensibilisateurs colorés, tels l'éosine; ils accélèrent la réaction d'oxydation, mais l'irradiation reste indispensable. BASSELIER [11], en utilisant l'hétérocoerdianthrone abaisse la durée d'une photoxydation de 90 % environ. Signalons aussi que les acènes ne sont pas influencés par la présence d'un sensibilisateur [10].

Différentes équipes de chercheurs, surtout français, poursuivent de nos jours l'étude de la fixation labile de l'oxygène sur les corps organiques. L'essor considérable de la photochimie, depuis une dizaine d'années, a d'ailleurs suscité l'intérêt de plusieurs laboratoires étrangers pour les travaux français dans ce domaine [12,13].

0.1.2) Généralités sur les photoxydes

Nous venons de donner un bref aperçu historique des développements auxquels a conduit la découverte de MOUREU et DUFRAISSE. Elle a été à l'origine d'un grand nombre de travaux, que nous allons résumer maintenant de façon plus précise.

a) théorie du phénomène de photoxydabilité réversible

Sous l'influence de la lumière, l'oxygène se fixe en pont, et par de véritables liaisons covalentes [15-18] sur un diène conjugué. Si celui-ci fait partie d'un système hexagonal, la stabilité du nouvel édifice est maximale.

Cette condition, nécessaire, n'est pas suffisante : une réactivité spéciale des extrémités du diène est indispensable. Elle existe par exemple pour les méso-sommets de l'anthracène, les plus réactifs de la molécule (indice de valence libre : 0,52). Il en résulte que tous les systèmes acéniques possèdent la propriété de fixer l'oxygène.

La présence d'aryles sur les méso-sommets exerce une action labilisante et favorise le départ d'oxygène. Les autres substituants, soit sur les méso-sommets, soit en α de ces derniers ont des influences variables, qu'il serait trop long et inutile de détailler ici.

b) mécanisme de la fixation de l'oxygène

La question traitée à plusieurs reprises n'a pas encore reçu de réponse définitive.

Cependant, différents auteurs [19,20,22] pensent que c'est l'activation de l'oxygène par la lumière, qui serait à l'origine de sa fixation. De l'état triplet, il passerait à l'état singulet, métastable. Le mécanisme proposé s'écrit :

$$^3O_2 + h\nu \rightarrow {}^1O_2 \quad (^3O_2,\ ^1O_2 : \text{états triplet, singulet})$$

puis :

$$^1O_2 + A \rightarrow AO_2 \quad (A : \text{acène})$$

S'il en est ainsi, de l'oxygène $^1O_2$ qui ne serait pas produit par absorption d'énergie lumineuse, devrait conduire au même résultat. C'est ce que COREY et TAYLOR [21] ont vérifié : l'oxygène activé est produit par décharge électrique dans l'oxygène normal. Son action sur une solution de diphényl-anthracène

à l'abri de la lumière, donne un oxyde identique par sa structure au photoxydiphénylanthracène classique. Ils ne trouvent pas de produits d'oxydation secondaires dans le milieu.

Ce mécanisme est donc plausible, dans l'état actuel de nos connaissances.

0.1.3) Etude expérimentale du phénomène

a) formation d'un photoxyde :

Si l'oxygène n'est pas activé autrement que par la lumière, l'oxydation ne se produit pas à l'obscurité.

α) lumière : à l'obscurité, aucune oxydation ne se produit, même au bout de plusieurs années [23]. La lumière joue donc un rôle essentiel. Dans les premières expériences, celle du soleil était utilisée. On la remplace maintenant par la lumière artificielle. La partie du spectre de longueur d'onde supérieure à 3500 Å suffit, ce qui permet d'opérer dans des récipients en verre.

β) solvant : pour éviter des désactivations parasites la concentration de la solution ne doit pas dépasser 1 g/l environ.

La nature du solvant joue un grand rôle. Dans le sulfure de carbone généralement employé, la photoxydation se fait 9 fois plus vite que dans le benzène [24].

γ) montage expérimental : le récipient contenant la solution d'hydrocarbure, dans laquelle barbote soit de l'air, soit de l'oxygène pur, est plongé dans un bain d'eau froide courante. L'ensemble est éclairé par des lampes puissantes,

pendant une durée convenable. Nous employons au laboratoire 4 lampes Philips Episcope à miroir d'une puissance totale de 3 kW [25].

. L'avancement de la photoxydation est suivi par chromatographie sur couche mince : le photoxyde migre environ deux fois moins vite que l'hydrocarbure. Quand la réaction est terminée, la solution est évaporée et le photoxyde purifié par recristallisation. Il retient en général du solvant dans une proportion variable suivant la nature de ce dernier.

b) décomposition thermique :

C'est la propriété la plus importante des photoxydes.

Pour mesurer la quantité d'oxygène libéré au cours du chauffage, on se sert d'une trompe de Sprengel [26] qui permet de recueillir les gaz sous vide.

A cette trompe, on relie la nacelle contenant le photoxyde, que l'on place dans un bain d'huile. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on commence à chauffer lentement, de façon à atteindre la température de décomposition au bout d'une demi-heure environ. Quand on n'observe plus de dégagement gazeux, on mesure le volume d'oxygène libéré. Le rendement est exprimé en molécule d'oxygène dégagé par molécule d'hydrocarbure initial.

La spectroscopie UV permet également le calcul du rendement (page 20).

0.2 - Le diphényl-9,10 anthracène (DPA)

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, le DPA s'impose comme molécule de choix pour l'étude du phénomène de photoxydabilité

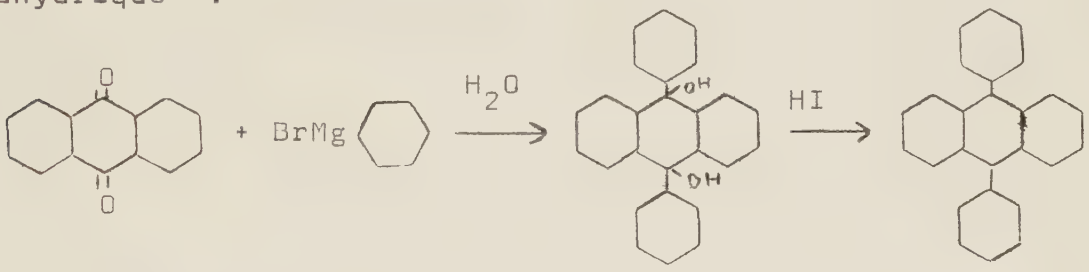
réversible. Mais l'aisance relative de sa préparation et ses autres propriétés ont incité depuis un certain temps des chercheurs à s'en servir pour les travaux les plus variés.

Cet intérêt s'est traduit par la publication de plus de 200 articles au cours des 15 dernières années.

Nous allons décrire en quelques mots la préparation et les principales propriétés du DPA.

0.2.1) Préparation

La meilleure méthode [27] consiste à faire réagir le magnésien du bromobenzène en excès sur de l'anthraquinone, puis à réduire le mélange des diols isomères ainsi formés par l'acide iodhydrique :



Par recristallisation dans le benzène, le DPA donne des cristaux incolores, F = 240° C. Ses solutions présentent, sauf dans le sulfure de carbone, une belle fluorescence bleue.

0.2.2) Structure

Les phényles font chacun un angle d'environ 60° avec le cycle anthracénique plan [28]. Cette absence de coplanéité expliquerait que le DPA ne se dimérise pas comme l'anthracène.

0.2.3) Propriétés du DPA

Les plus importantes résultent de la grande réactivité des méso-sommets :

a) action du rayonnement lumineux :

α) la fluorescence : le DPA a un rendement quantique voisin de l'unité. La durée de vie de l'état excité est de l'ordre de 8,5 ns. Le maximum d'émission se situe vers 440 mμ (page 23) [29].

Les photochimistes se servent du DPA pour étudier aussi bien le phénomène de fluorescence lui-même (rendement de fluorescence en fonction de la température, de la pression; extinction par différents facteurs, ...) que d'une façon plus générale, les problèmes de transfert de l'énergie lumineuse dans les milieux solides et liquides [30-33].

β) photoxydation : le DPA se photoxyde facilement et rend, à 180° C, la totalité de son oxygène. Le photoxyde s'obtient cristallisé; il se dissocie avant de fondre [34].

b) ionisation et chimiluminescence [35-39] :

Le DPA peut former aussi bien un anion ($DPA^{(-)}$) qu'un cation ($DPA^{(+)}$). Ce dernier est très instable.

On obtient l'un ou l'autre par voie chimique :

- l'action d'un métal alcalin sur DPA en solution dans THF ou NH_3, fournit $DPA^{(-)}$.
- l'action de H_2SO_4 concentré conduit à $DPA^{(+)}$. On peut également préparer le dichlorure $DPACl_2$, qui est un solide, F = 173° C et qui fournit en solution le cation $DPA^{(+)}$.

On arrive au même résultat, par voie électrolytique. Suivant le signe de l'électrode, l'anion ou le cation se forme.

L'action de l'anion $DPA^{(-)}$ sur $DPA^{(+)}$ ou $DPACl_2$ redonne DPA, avec émission d'une lumière qui n'est autre que la fluorescence propre du DPA. On explique cette luminescence par

la formation intermédiaire de DPA^*, forme excitée de DPA, qui se désactive en émettant un rayonnement lumineux :

$$DPA^{(+)} + DPA^{(-)} \rightarrow DPA^* \rightarrow DPA + h\nu$$

L'examen du spectre d'émission de DPA^* permet aussi de conclure à l'absence d'excimère [40].

Remarque : Nous signalons, sans insister, quelques propriétés moins importantes, ou moins étudiées, du DPA :

- l'anhydride maléique et l'acétylène dicarboxylate de méthyle se fixent "en pont" sur les cycles benzo du DPA [41,42] ;
- les rayons γ excitent la fluorescence du DPA qui trouve ainsi une utilisation dans les compteurs à scintillation [43-45] ;
- le mélange (N_2O_4 + 1/2 O_2) se fixe sur le DPA en formant un composé d'addition [46,47] ;
- enfin, de rares études ont porté sur la photoconductivité et l'électroconductivité du DPA à l'état solide [48,49].

* * *
* * * *

1 - TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES

Nous ne dirons rien des techniques courantes utilisées au laboratoire, mais nous donnerons quelques brièves indications sur des méthodes plus particulières.

1.1) Dosages chimiques

a) dosage de doubles liaisons

Nous avons utilisé, pour doser les doubles liaisons de nos monomères, la méthode de WIJS [50] : on ajoute, à la solution chloroformique de l'hydrocarbure vinylique, une solution acétique contenant un excès de trichlorure d'iode. On dose ensuite l'iode restant par le thiosulfate de sodium. Le résultat est exprimé en grammes d'iode fixés par molécule de substrat (indice d'iode).

b) dosage des magnésiens

Il est basé sur la réaction [51] :

$$RMgX + I_2 \rightarrow MgXI + RI$$

On ajoute à la solution de magnésien un excès d'iode que l'on dose en retour par le thiosulfate de sodium.

1.2) Chromatographie sur couche mince

Mise au point par E. STAHL [52] vers 1958, la méthode d'analyse par chromatographie sur couche mince (C.C.M.) a maintenant sa place dans chaque laboratoire.

La couche adsorbante, dont la nature peut varier, est déposée sur un support plan, auquel elle adhère grâce à un liant. Primitivement, ce support était une plaque de verre et il fallait effectuer sa préparation à l'aide d'un étendeur spécial.

La reproductibilité des couches obtenues n'était pas toujours excellente. Assez récemment, l'industrie a fourni des films prêts pour les essais chromatographiques.

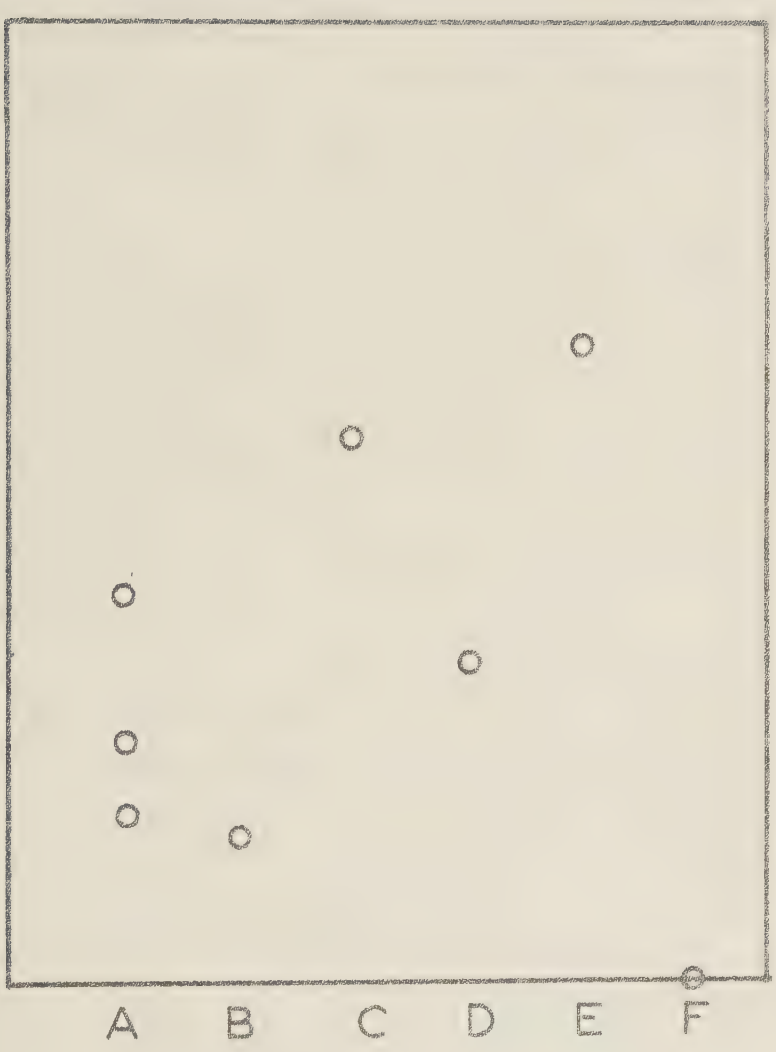
Nous utilisons au laboratoire des feuilles "Chromagram" Kodak, en résine polyester, à couche mince de silice. L'incorporation d'un indicateur fluorescent à la couche active permet de rendre visibles, à la lumière UV, des taches non révélables par un réactif chimique. On peut ainsi suivre la migration de polymères comme le polystyrène.

Ces feuilles, d'un format normal de 20x20 cm peuvent être découpées en plaquettes de dimensions quelconques, suivant l'analyse à effectuer, et sans dommage pour la couche adsorbante, peu fragile. Leur classement en archive ne pose aucun problème.

En général, s'il est bien choisi, une migration du solvant de 5 à 7 cm suffit pour obtenir une séparation convenable. Une telle analyse demande de 2 à 5 minutes et entre 0,1 et 50 µg de substance. Dans le cas de nos produits , nous obtenons, après une migration de quelques centimètres, une tache fluorescente parfaitement visible, avec $5 . 10^{-9}$ g de matière seulement.

Les résultats obtenus par C.C.M. sont transposables sans grand changement à la chromatographie sur colonne. Lorsqu'il s'agit de purifier une substance par cette méthode, l'étude préalable par C.C.M. permettra de trouver d'emblée les meilleures conditions de fonctionnement de la colonne.

Suivant une terminologie bien connue, le R_f est le rapport entre la distance parcourue par la substance et la distance parcourue par le solvant. Le R_f varie notablement avec certains facteurs, comme le degré de saturation de la cuve en vapeurs de solvant. On s'affranchit quelquefois de cette difficulté en faisant migrer en même temps un témoin coloré qui permet de calculer un R_f relatif.



CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Support : feuille "Chromagram" N° 301 R

Solvants : Ether de pétrole - acétate d'étyle (95-5)

Cuve saturée

Fac-similé grandeur nature

Applications de l'analyse par C.C.M.

A condition d'adapter le solvant, qui joue par sa polarité, la C.C.M. permet d'effectuer des séparations fines et très rapides qui résolvent de nombreux problèmes.

Jusqu'ici, il ne semble pas que le procédé ait été appliqué aux substances macromoléculaires. Nous pensons avoir, en vue de l'étude de nos produits, apporté quelques données originales, particulièrement sur la séparation de polymères de même espèce, mais de masses différentes, et sur celle de polymères qui diffèrent par leur composition chimique.

a) migration de polystyrènes de masses moléculaires différentes

Pour étudier la migration d'une série de PS de masses moléculaires différentes, nous avons utilisé les plaques "Chromagram" déjà décrites; elles émettent une fluorescence rose aux UV et le PS y apparaît comme une tache sombre.

Pour éviter la formation de traînées, la migration du solvant est limitée en général à 5 cm.

Les dépôts de substance ont été de l'ordre de 10^{-2} mg. Comme éluant, nous avons employé des mélanges en proportions variables de benzène et d'éther de pétrole.

Les masses moléculaires des PS utilisée apparaissent dans le tableau suivant :

PS	M_w
PS (1)	6 000
PS (2)	15 000
PS (3)	110 000
PS (4)	235 000
PS (5)	720 000

Le R_f trouvé pour chaque PS est noté ci-dessous :

Benzène / Ether de pétrole	PS (1)	PS (2)	PS (3)	PS (4)	PS (5)
65/35					0
60/40		0,86	0,84	0,80	
55/45		-	0,41	0,28	
50/50		0,32	0	0	
45/55		0			
40/60	0,8				
30/70	0,25				

Remarque : Dans un mélange encore plus polaire, PS (5) migre également. La séparation de deux PS de masse moléculaire différente est donc possible, lorsque le mélange de solvants est bien choisi.

Par le même processus, on arrive à séparer deux polymères d'espèce différente : ainsi dans notre cas, le polystyrène et le poly-DPA.

b) identification de copolymères

En nous servant des résultats précédents, nous nous sommes assuré que pendant la migration dans différents solvants (ou mélanges de solvants), la fluorescence restait bien liée au PS et que par conséquent, nous étions en présence d'un véritable copolymère.

1.3) Spectrographie d'absorption

a) spectrographie dans l'infra-rouge

Les spectres ont été déterminés au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur Perkin-Elmer 237, sur des pastilles contenant la substance à analyser, diluée dans du KBr anhydre.

La présence de noyaux aromatiques dans nos produits donne lieu à de nombreux maximums d'absorption. Pour simplifier le dépouillement des spectres, nous nous sommes référés à celui du diphényl-anthracène. En effet, les produits que nous avons préparés ne diffèrent de ce dernier que par la présence d'un substituant en para sur le (ou les) phényle (s). Nous avons donc noté les bandes caractéristiques introduites par ce substituant. De plus, la disubstitution para du noyau benzénique introduit deux bandes d'absorption particulièrement nettes.

Le tableau ci-dessous donne l'emplacement des différents maximums d'absorption.

substituant	nombre d'onde cm^{-1}	substance concernée
- $CH = CH_2$	915 et 980	SPA; DSA
- CH_2 -	2850 et 2920	dérivé éthylé, poly-SPA
- CH_3	2870 et 2960	dérivé éthylé
- disubst. para	830 et 1120	tous nos produits
- conjugaison entre la double liaison et le noyau benzénique	1630	SPA; DSA

abréviations : voir page V.

Remarque : La bande d'absorption à 1630 cm^{-1}, signalée également par MANECKE et STORK [53] dans le spectre de la vinyl-2 anthraquinone, existe aussi dans celui du DPA, mais de façon très peu intense.

Dans la figure , page 19, nous avons porté le spectre du DPA. En pointillé, nous avons marqué les maximums d'absorption figurant dans le tableau précédent.

b) spectrographie dans l'ultra-violet et le visible

Nous avons employé un spectrophotomètre enregistreur Beckmann DB. La substance se trouvait en solution dans le benzène. Pour des mesures dans la région de l'UV, où ce solvant absorbe ,nous avons utilisé le chlorure de méthylène.

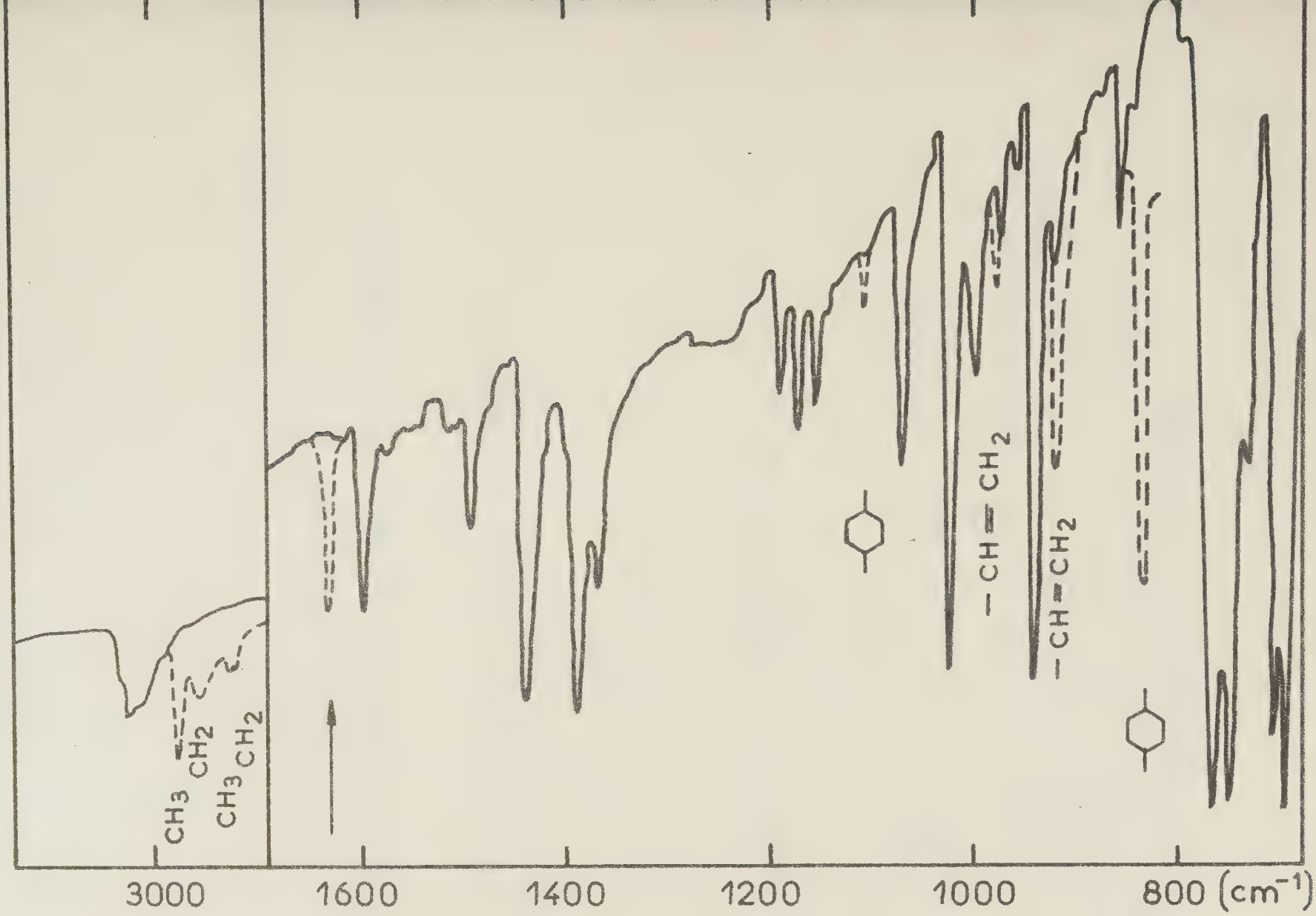
Les spectres obtenus ont l'aspect de celui du DPA, que nous avons reporté sur la figure, page 22; la partie du spectre située dans le visible provient de l'absorption du noyau anthracénique tandis que les noyaux benzéniques sont responsables du pic situé dans l'UV.

La relation : $\varepsilon = \frac{M \cdot d}{c}$

(ε : coefficient molaire d'extinction, d : densité optique) permet de calculer ε, lorsqu'on connaît la masse moléculaire M du produit et sa concentration c dans le solvant utilisé.

Nous avons déterminé la valeur de ε pour chacun de nos produits, que ce soient ou non des polymères.

L'utilisation de cette méthode a permis deux applications particulièrement intéressantes, découlant de la nature de nos produits :



SPECTRE D ABSORPTION INFRA-ROUGE DU DIPHENYL — 9,10 ANTHRACENE VERS 3000 cm^{-1} ET ENTRE 1600 ET 800 cm^{-1} (traits pleins)

α) composition d'un copolymère PS-SPA : une solution de copolymère, de concentration c_T fournit, d'après ce que nous venons de voir, un spectre dont la partie visible provient uniquement du DPA. On peut donc déterminer la concentration c_R de ce dernier, et partant la composition du copolymère en motifs fluorescents, soit c_R/c_T.

Lorsqu'il s'agit d'un copolymère contenant des groupes fluorescents isolés, le coefficient ε utilisé dans le calcul est celui du p-éthyl-phényl-9 phényl-10 anthracène; dans le cas contraire, celui du poly-SPA est employé.

β) dosage d'un photoxyde : par photoxydation, le motif diphényl-anthracénique perd son caractère d'acène :

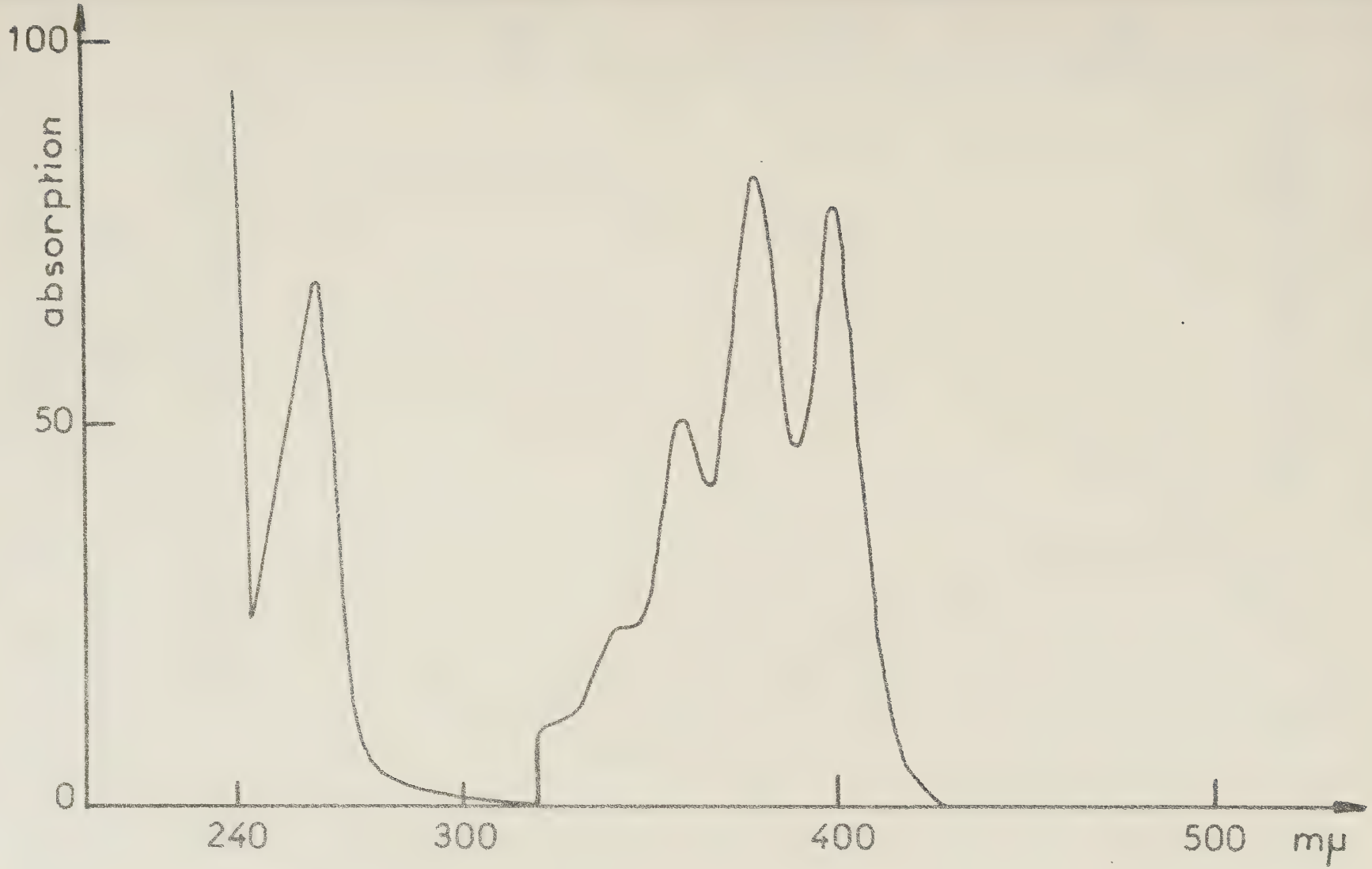
La disparition progressive de la partie du spectre située dans le visible permet donc de déterminer le pourcentage de photoxyde formé.

1.4) Renseignements sommaires sur les autres méthodes utilisées

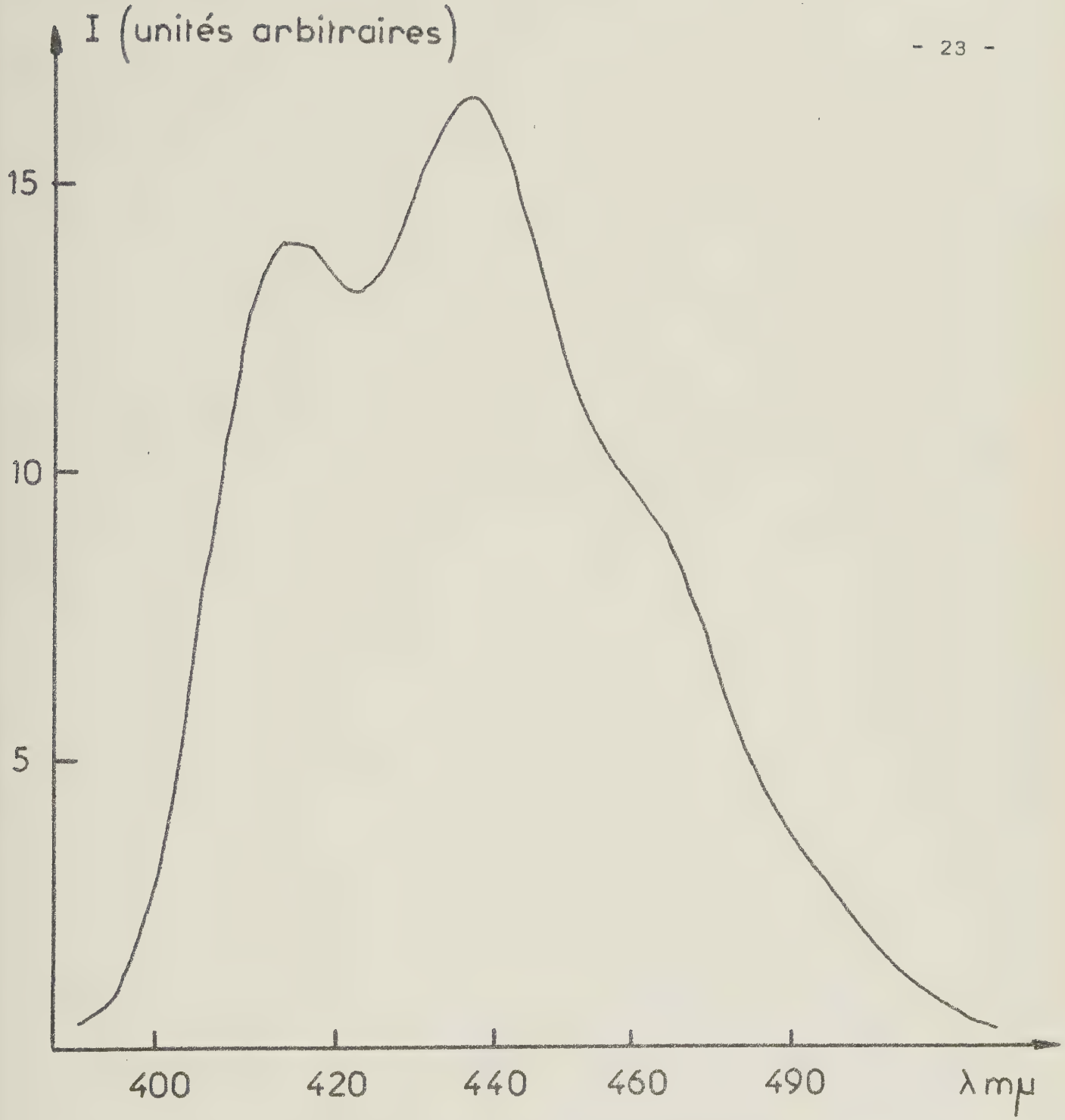
Nous les avons groupés dans un tableau que nous donnons ci-après :

Méthode	Appareillage ou technique utilisé
Analyse C, H	Pregl-Roth [54]
oxygène	Unterzaucher [55]
azote	Dumas-Monar [56]
Fractionnement	par précipitation fractionnée; effectuée au labo. spécialisé du CRM
Thermogravimétrie	Balance Stanton
Diffusion de la lumière	Photogoniodiffusomètre Wippler et Scheibling [57]
$\frac{dn}{dc}$	Réfractomètre Price-Phoenix
Viscosimétrie	Viscosimètre de Vallet [58]
Chromatographie sur gel perméable	Appareil Waters, modèle 200
Osmométrie	Osmomètre à membrane Mechrolab, modèle 502
Spectres d'émission	Appareil Jobin-Yvon, modèle Béarn

* * *
* * * *



Spectre d'absorption du diphényl-9,10 anthracène dans l'ultraviolet et le visible



SPECTRE DE FLUORESCENCE
DU DIPHENYL-9,10 ANTHRACENE

2 - INTRODUCTION DU DPA COMME MOTIF ELEMENTAIRE DANS UNE CHAINE MACROMOLECULAIRE

Pour obtenir un polymère contenant le reste DPA, deux voies principales peuvent être envisagées :

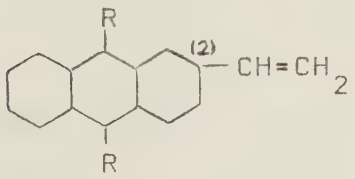
- Polymérisation d'un dérivé vinylique du DPA (2.1)
- Synthèse du motif DPA sur chaque site adéquat d'une chaîne macromoléculaire (2.2).

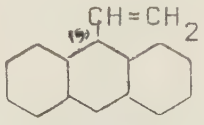
2.1) Polymérisation d'un dérivé vinylique du DPA :

2.1.1) Place de la double liaison

On trouve un certain nombre de publications sur des dérivés de l'anthracène portant une double liaison, et sur leur polymérisation [59-62].

La double liaison est fixée soit en 2, soit en 9 :





avec R = H -

O =

C_6H_5-

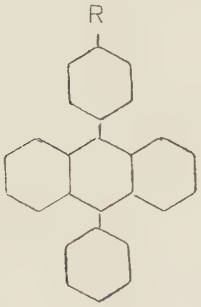
Peu d'indications relatives au degré de polymérisation de tels produits figurent dans la littérature. Quelques auteurs indiquent une masse moléculaire maximale de 2000 à 3000 et attribuent ce fait à l'encombrement stérique du cycle anthracénique [63,64].

Pour cette raison, nous avons jugé préférable de fixer la double liaison sur un des phényles du DPA. Les empêchements d'ordre stérique sont moins importants dans ce cas et ne

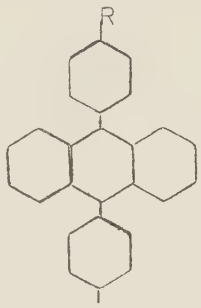
devraient donc pas constituer un obstacle à l'obtention de masses moléculaires plus importantes.

La position en para d'un méso-sommet nous paraît d'autant plus favorable que les propriétés du DPA sont plus ou moins affectées par un substituant en α ou en β d'un méso-sommet, alors que la substitution sur un phényle n'a aucune influence sur ces propriétés.

Nous avons donc préparé des dérivés tels que :



(1)



(2)

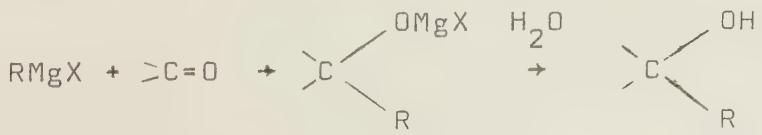
Pour R = - $CH=CH_2$, nous arrivons aux dérivés mono- et divinylique du DPA :

1) styryl-9 phényl-10 anthracène (SPA)
2) distyryl-9,10 anthracène (DSA)

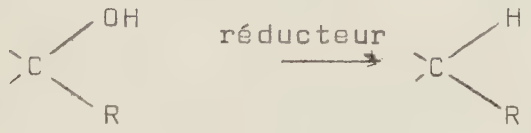
Tous deux, lorsqu'ils se polymérisent, conduisent bien à des enchaînements macromoléculaires dont le motif élémentaire contient un reste de DPA.

2.1.2) Méthode générale de préparation

Elle a pour base l'action bien connue d'un dérivé organo-métallique sur une cétone :



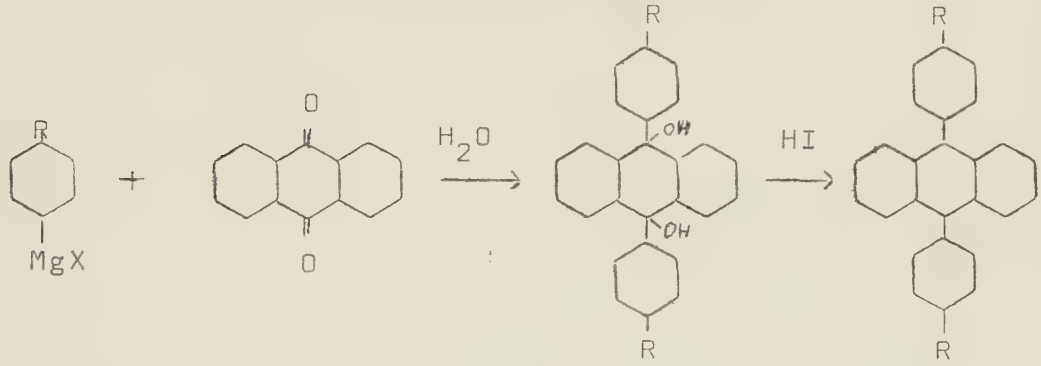
La réduction de l'alcool fournit le produit cherché :



L'application de cette suite de réactions aux dérivés quinoniques qui nous intéressent est résumée par les schémas suivants, où deux cas peuvent être distingués :

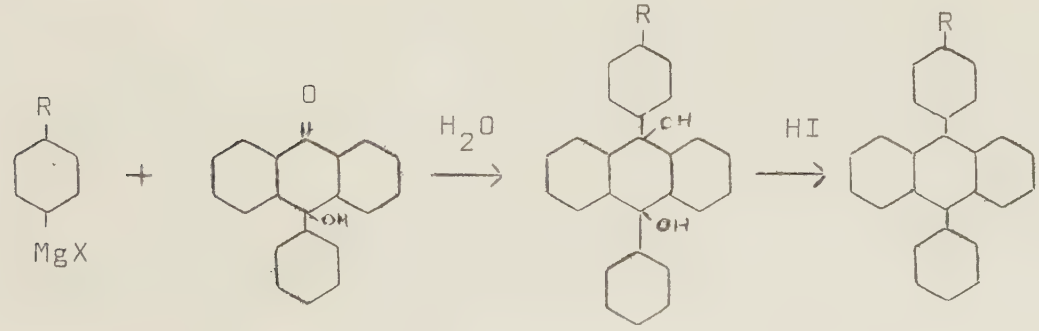
a) les deux phényles portent le même substituant

On part de l'anthraquinone :



b) un seul phényle est substitué :

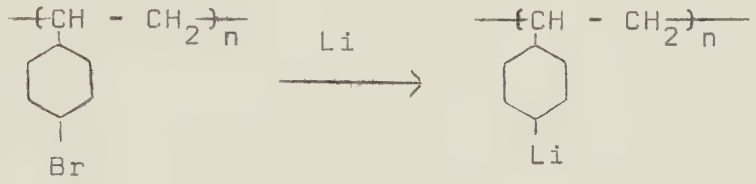
On part du phényloxanthranol :



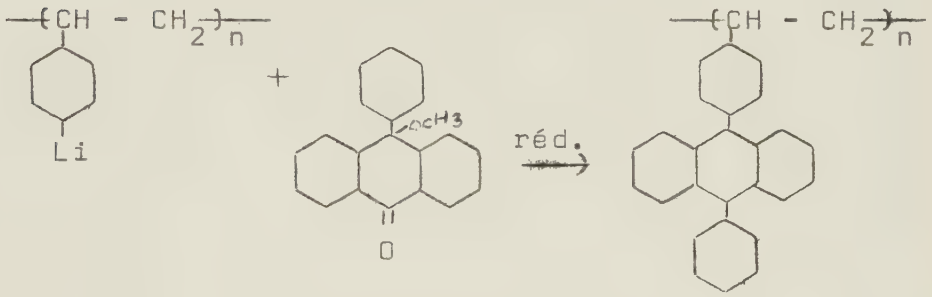
2.2) Synthèse du motif DPA sur chaque site adéquat d'une chaîne macromoléculaire

Nous avons fait réagir la phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10 sur le poly-p-lithio-styrène. Les différentes étapes se traduisent par l'ensemble de réactions ci-dessous :

1)



2)



La métallation n'est jamais complète et on ne peut donc espérer que cette méthode conduise à un polymère dont chaque motif élémentaire présente un motif DPA. Nous avons pourtant effectué un essai que nous décrivons plus loin.

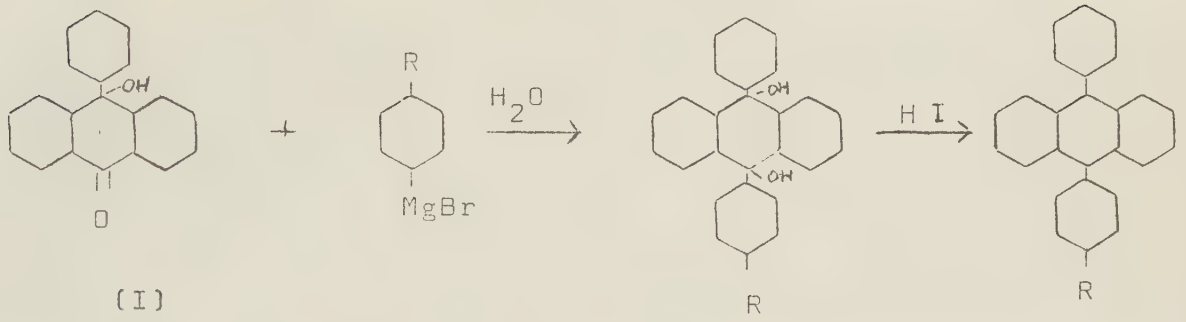
Tous les homopolymères dont il est question dans ce mémoire ont été obtenus par polymérisation du SPA.

- - - - - - - - - -

3 - SYNTHESE DE DERIVES CONTENANT LE RESTE DIPHENYLANTHRACENE

Tableau synoptique des substances préparées :

a) à partir du phényloxanthranol :

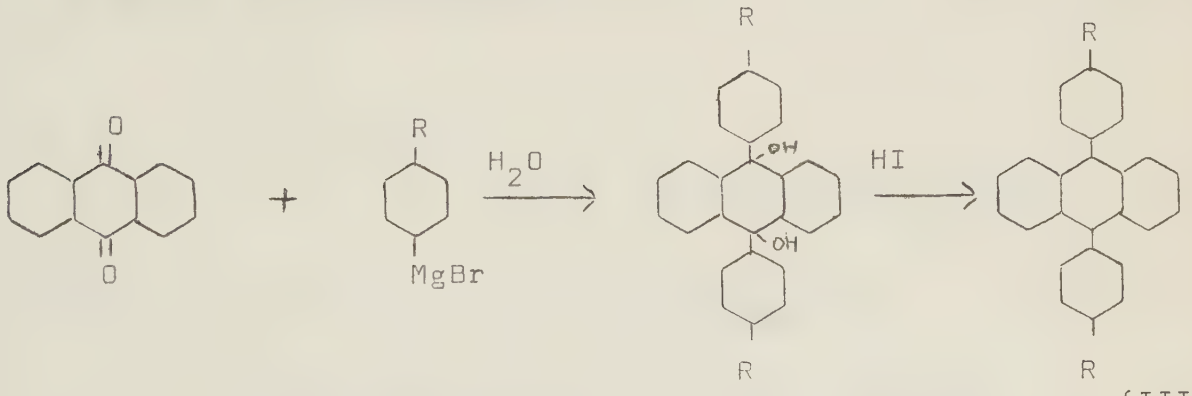


(I) (II)

R = - $CH{=}CH_2$ (IIa)

= - $CH_2{-}CH_3$ (IIb)

b) à partir de l'anthraquinone :



(III)

R = - $CH{=}CH_2$ (III)

3.1) Indications sur les substances de départ

3.1.1) Phényloxanthranol (I) :

Il est préparé suivant les indications de HALLER et GUYOT [27].

On ajoute une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium à une suspension dans l'éther, d'anthraquinone en excès. On hydrolyse par l'eau légèrement acidulée, récupère la solution éthérée que l'on évapore à sec. On obtient, après plusieurs recristallisations dans le benzène, la phényl-9 hydroxy-9 anthrone-10, appelée usuellement phényloxanthranol. Rendement : 40 % , F = 208° C; coloration rouge caractéristique avec H_2SO_4 concentré.

3.1.2) Magnésiens :

Leur préparation est classique. Nous avons opéré soit dans l'éther, soit dans le THF. Le rendement est en général de l'ordre de 70 %.

3.1.3) Anthraquinone :

Nous avons utilisé l'anthraquinone "Prolabo".

3.2) Dérivés vinyliques du diphénylanthracène

3.2.1) Synthèse du styryl-9 phényl-10 anthracène :

C'est un composé original dont nous exposons en détail la synthèse [65].

a) styryl-9 phényl-10 dihydroxy-9,10 anthracène

L'action du magnésien du p-bromostyrène (R = $-CH=CH_2$; IIa) sur le phényloxanthranol (I) conduit, après hydrolyse, à

un mélange des isomères cis et trans du styryl-9 phényl-10 dihydroxy-9,10 anthracène. Une expérience est conduite comme suit :

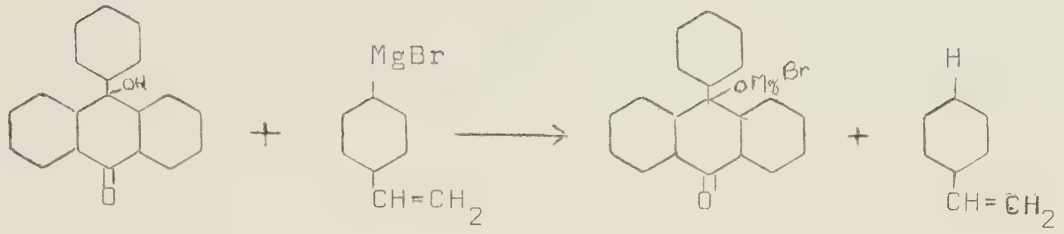
A 330 cm^3 (0,25 mole) du magnésien préparé suivant les indications de CAZES [66] on ajoute goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, une solution à 5 % dans le THF, de 15 g (0,05 mole) de phényloxanthranol. On règle l'addition de telle façon que la température, qui croît, ne dépasse pas 40° C. Nous avons vérifié que le rendement n'augmente pas sensiblement quand on opère à reflux (T = 64° C), alors que les risques d'une polymérisation prématurée sont accrus.

La marche de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de gel de silice. L'acide sulfurique est utilisé commodément comme révélateur dans les cas analogues; il donne avec le phényloxanthranol une coloration rouge, avec le dérivé dihydroxylé une coloration bleue. Nous avons d'ailleurs toujours observé deux taches bleues, correspondant l'une au diol cis, l'autre au diol trans.

La réaction est terminée après deux heures. On hydrolyse alors, sépare le précipité minéral par filtration et évapore la solution à sec, sous vide et à la température ordinaire. Le produit de la réaction se présente sous forme d'un magma brun sale, baignant dans une huile.

Cette huile est principalement constituée par du styrène, ce que révèle déjà la forte odeur caractéristique qui se dégage.

Le styrène se forme inévitablement au cours de cette réaction : l'hydroxyle du phényloxanthranol réagit en effet avec une molécule de magnésien :



Pour éviter cette réaction parasite, nous avons préparé le dérivé méthoxylé correspondant [67]. Mais tout en évitant le gaspillage du p-bromostyrène assez long à préparer, cet artifice n'a pas augmenté le rendement de façon nette. Nous avons donc continué à utiliser le phényloxanthranol.

Purification du magma réactionnel :

Nous avons rencontré beaucoup de difficultés dans la purification des quinols. De semblables avaient d'ailleurs été signalées par DUFRAISSE et LE BRAS [68] en ce qui concerne les quinols du diphénylanthracène. La présence du substituant styryle complique encore le problème.

Au cours d'une suite de recristallisations (benzène ou méthanol) nous avons ainsi constaté couramment la formation d'un insoluble représentant chaque fois 15 % du produit à dissoudre. Nous examinons plus loin (page 43) sa nature.

En poussant la purification malgré les pertes de produit, nous avons obtenu une substance donnant avec l'acide sulfurique la coloration bleue caractéristique d'un diol. Au microscope on observe la fusion d'une partie du produit vers 185° C, et celle du reste vers 245-250°C.

Les analyses élémentaires réfléchissent les difficultés de purification; cependant les deux meilleures reportées ci-dessous sont assez bonnes : styryl-9 phényl-10 dihydroxy-9,10 anthracène :

$C_{28}H_{22}O_2$ M = 390

calculé	% :	C	86,15	H	5,64
trouvé	% :	C	1) 85,23	H	5,84
			2) 85,78	H	5,80

b) réduction des quinols :

En pratique, et puisque le produit de réduction seul nous intéressait, nous avons opéré sur la substance grossièrement purifiée par plusieurs lavages avec de petites quantités d'éther de pétrole, ce qui enlève la fraction huileuse.

On obtient, après séchage, le quinol brut avec un rendement de 70 %.

On le met en suspension dans 150 ml d'acide acétique, ajoute 32 g d'iodure de potassium et 10 g d'hypophosphite de sodium. L'ensemble est maintenu pendant 15 à 30 minutes vers 50° C : la couleur violette due à l'iode libéré au cours de la réaction de réduction disparaît petit à petit. Quand la solution a repris sa couleur initiale, on précipite en versant dans l'eau. Le précipité est filtré, puis séché sous vide, vers 40° C.

c) purification :

La purification du diphénylanthracène par recristallisation dans le benzène est aisée, et après deux opérations, on aboutit en général à un produit pratiquement pur.

Il en va tout autrement du styryl-9 phényl-10 anthracène. Nous avons essayé de nombreux solvants ou mélanges de solvants sans obtenir cet hydrocarbure suffisamment pur. Ainsi, six recristallisations dans le benzène, par exemple, sont encore insuffisantes. Un tel procédé de purification diminue singulièrement la quantité de produit disponible. D'un autre côté, on sait que le degré de pureté d'un monomère joue un rôle primordial dans tout processus de polymérisation.

Incapable d'arriver à un produit pur par ce moyen, nous avons alors recouru à la chromatographie sur colonne. Pour trouver les meilleures conditions de séparation, nous avons effectué des essais préliminaires à l'aide de la chromatographie sur couche mince.

Toutes les purifications ont alors été effectuées sur colonne de gel de silice, avec, comme éluant, un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (95/5). Ce système retient pratiquement les impuretés au haut de la colonne et ne laisse passer que l'hydrocarbure vinylique qui, dès lors, cristallise facilement sous forme d'aiguilles incolores, F = 216° C.

d) propriétés principales :

- solubilité : le styryl-9 phényl-10 anthracène est soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle (1,75 %), les solvants chlorés, le THF, le sulfure de carbone, l'éther, etc.. Il est très peu soluble dans l'éther de pétrole (0,29 %) et le méthanol (0,04 %).

Toutes ses solutions, sauf dans le sulfure de carbone, ont une belle fluorescence bleu-violet.

- analyse élémentaire :

$C_{28}H_{20}$ M = 356

calculé %:	C	94,38	H	5,62
trouvé %:	C	94,50	H	5,52

- dosage des doubles liaisons :

indice d'iode : calculé : 71,4
trouvé : 72,8

- spectrographie infra-rouge :

le spectre présente les bandes caractéristiques (voir spectre page 19)

- substitution para : 1120 et 830 cm^{-1}
- double liaison . . : 980 et 915 cm^{-1}
- conjugaison entre double liaison et noyau benzénique : 1630 cm^{-1}

- spectrographie UV (voir spectre page 22)

$\varepsilon max_{C_6H_6}$: 11 400 $\varepsilon max_{CH_2Cl_2}$: 13 000

$\varepsilon 260_{CH_2Cl_2}$: 107 000

- chromatographie sur couche mince : dans les conditions citées plus haut, R_f = 0,9

- stabilité :

Le produit est habituellement conservé dans un flacon en verre brun à bouchon rodé et entreposé dans un réfrigérateur à - 10° C. Dans ces conditions, nous n'avons remarqué aucune altération, même après plusieurs mois.

- sensibilité à la chaleur :

Solide, le SPA ne commence à se polymériser que vers 250° C et encore en proportion très faible. En même temps, une partie se dégrade.

D'autre part, nous n'avons décelé aucune altération dans le benzène à reflux (T : 80° C). Au delà de cette température aucun essai en solution n'a été fait.

- sensibilité à l'oxygène :

Solide, le SPA n'est guère sensible à l'oxygène; cependant adsorbé sur gel de silice, il se photoxyde facilement lorsqu'on l'expose à l'air et à la lumière.

Nous n'avons pas noté une sensibilité particulière de ses solutions à l'oxygène. Pourtant, lorsqu'on est amené à prolonger leur manipulation, il est préférable d'opérer sous atmosphère inerte.

3.2.2) Synthèse du distyryl-9,10 anthracène (DSA)

Elle se fait suivant un procédé identique à celui que nous avons mis au point pour le styryl-9 phényl-10 anthracène (R = $-CH=CH_2$, III).

Une suspension à 10 % d'anthraquinone dans du THF est versée goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, dans le

ballon réactionnel contenant le magnésien du p-bromostyrène. On maintient, après addition, une température de 40° C pendant une heure. Puis on hydrolyse, sépare du précipité minéral et évapore la solution à sec, à température ordinaire. Le produit, traité comme il vient d'être exposé pour le dérivé mono-vinylique est réduit, puis purifié, F : 170° C.

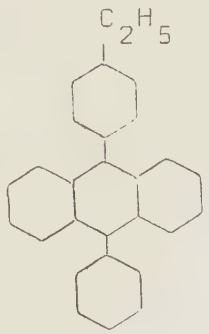
Il est soluble avec fluorescence dans les mêmes solvants que le précédent.

Sa stabilité n'est pas grande, même au réfrigérateur à - 10° C, il évolue et devient peu à peu insoluble dans tous les solvants. Les analyses élémentaires ne correspondent pas au produit attendu; par contre, le spectre IR présente les bandes caractéristiques dues à la disubstitution para et à la présence de doubles liaisons.

La polymérisation de cet hydrocarbure conduit à un polymère réticulé (voir page 43).

3.3) Synthèse du p-éthyl-phényl-9 phényl-10 anthracène

C'est l'hydrocarbue saturé, correspondant au styryl-9 phényl-10 anthracène. Il sert, avec le DPA, de terme de comparaison. (R : - C_2H_5, II B) :



Sa préparation ressemble à celle du dérivé vinylique. Le magnésien que l'on oppose au phényloxanthranol (I) est celui du p-bromoéthylbenzène. Sa purification peut se faire par recristallisation dans le benzène; on ne se heurte pas aux mêmes difficultés qu'avec le dérivé vinylique. Il a, de ce dernier, l'aspect et les solubilités; ses solutions sont également fluorescentes, F : 209°C.

Analyse élémentaire :

$C_{28}H_{22}$ M = 358

calculé %:	C	93,85	H	6,15
trouvé %:	C	93,85	H	6,28

Spectre IR : présence des bandes caractéristiques (page 19)

- disubstitution para du noyau benzénique : 830 et 1120 cm^{-1}
- - CH_2 . . . . . : 2850 et 2920 cm^{-1}
- - CH_3 . . . . . : 2870 et 2960 cm^{-1}

Spectre UV : (page 22)

$\varepsilon max_{C_6H_6}$: 12 700 $\varepsilon max_{CH_2Cl_2}$: 12 200

$\varepsilon 260_{CH_2Cl_2}$: 92 500

- - - - - - - - - - -

4 - PREPARATION D'HOMOPOLYMERES

4.1) Polymérisation des dérivés vinyliques préparés

Au cours de ce travail, notre principal souci, une fois la synthèse du dérivé vinylique mise au point, a été d'obtenir sa polymérisation et sa copolymérisation avec d'autres monomères. Pour cette raison, nous n'avons pas abordé les questions de mécanisme et de cinétique de polymérisation, ou encore le calcul des constantes de copolymérisation.

L'encombrement stérique d'une molécule comme le styryl-9 phényl-10 anthracène (SPA) paraît à première vue un obstacle sérieux à sa polymérisation. Mais cet hydrocarbure se polymérise bien en présence de certains des catalyseurs usuels. Le degré de polymérisation dépasse couramment 250.

A ce stade de nos recherches, l'amorçage par radicaux libres nous a donné les meilleurs résultats; mais des essais, qui devront être approfondis, ont montré que certains catalyseurs anioniques et ceux de Ziegler-Natta sont également efficaces. Ces derniers pourraient même, si l'on considère la structure encombrée du SPA, conduire à des polymères isotactiques.

4.1.1) Polymérisation du styryl-9 phényl-10 anthracène

a) par voie radicalaire

Une solution benzénique, anhydre, à 5 % du monomère est chauffée en présence d'azobisisobutyronitrile à 75° C, en tube scellé. Dans ces conditions, la viscosité de la solution n'augmente pas beaucoup, un léger trouble apparaît. Après 3 jours, on la verse dans l'acétate d'éthyle, précipitant du polymère. Le précipité est filtré, puis lavé pour le débarrasser du monomère qui n'a pas réagi. Ce lavage est contrôlé par C.C.M. Puis le polymère est séché sous vide. Rendement moyen environ 50 %.

Parmi les facteurs qui influencent la réaction de polymérisation, le plus important est la pureté du monomère. Nous avons polymérisé deux échantillons, provenant d'une même préparation, dans les conditions habituelles. L'un avait été recristallisé plusieurs fois dans le benzène, l'autre purifié sur une colonne de gel de silice : ce dernier a fourni quatre fois plus de polymère (rendement : 53 %) que l'autre.

Par contre, à l'intérieur de certaines limites, les autres facteurs ne semblent guère jouer de rôle dans la réaction de polymérisation. Pour différents essais, la température du bain d'huile s'est échelonnée entre 55 et 85° C, la durée entre 2 et 5 jours et la concentration en catalyseur entre 0,5 et 1 % : aucune différence notable n'a été remarquée.

Propriétés physiques du poly(styryl-phényl-anthracène)

Le polymère se présente sous la forme d'une fine poudre jaune qui est amorphe : les Rayons X ne montrent en effet aucune raie nette.

Il ne fond pas nettement, mais se ramollit à l'air libre vers 320° C, avec un léger brunissement. Un échantillon chauffé sous balayage d'argon dans une thermobalance, reste stable et ne commence à perdre du poids que vers 360° C , où une partie de la substance distille. L'autre partie, analysée par GPC, montre en particulier la présence de restes monomères.

Solubilité : Le polymère est soluble avec fluorescence dans les mêmes solvants que le monomère, à l'exception de l'acétate d'éthyle où il reste insoluble même à chaud.

Spectre IR : (page 19)

- certaines bandes disparaissent :
  - $CH=CH_2$; conjugaison entre double liaison et noyau benzénique;

- apparition de bandes caractéristiques de - CH_2- à 2850 et 2920 cm^{-1}

Spectre UV (page 22)

La forme du spectre est identique à celle des spectres du monomère et du diphényl-anthracène.

Par contre, le coefficient d'extinction molaire baisse de façon nette :

$\varepsilon max_{C_6H_6}$ = 10 250 (DPA : ε = 13 300)

$\varepsilon max_{CH_2Cl_2}$ = 10 500 (DPA : ε = 12 500)

$\varepsilon 260_{CH_2Cl_2}$ = 64 000 (DPA : ε =102 000)

D'autres différences, moins importantes, apparaissent:

a) il s'est produit, par rapport aux spectres des molécules de petite masse, un déplacement bathochrome d'environ 3 mμ

b) la hauteur relative des différents pics d'absorption n'est plus la même. Leur rapport est plus petit dans le cas d'un polymère.

Ces différences sont dues à l'accumulation de motifs fluorescents sur la même chaîne.

Mesure des masses moléculaires

Dans la mesure des masses moléculaires de nos polymères par diffusion de la lumière, la lumière utilisée est celle d'une lampe à vapeur de mercure, de longueur d'onde 546 mμ.

Mais des radiations de plus courte longueur d'onde sont présentes dans le spectre d'émission de cette lampe. Elles sont capables d'exciter la fluorescence de nos solutions et de fausser ainsi les résultats des mesures. Nous avons interposé sur le trajet du faisceau incident un filtre interférentiel Balzers 40, qui ne laisse passer que la radiation verte de la lampe, à 546 mμ.

La variation d'indice en fonction de la concentration, mesurée dans le THF est égale à: $\frac{dn}{dc} = 0,302$.

Nous avons mesuré les masses moléculaires en poids M_w de quatre échantillons de polymère, qui nous ont servi au cours de tous nos essais :

Polymère	Masse moléculaire M_w
P_3	83 300
P_4	72 200
P_6	96 300
P_7	74 800

b) polymérisations à l'aide d'autres catalyseurs

α) polymérisation par voie anionique :

Butyl-lithium

En atmosphère d'argon, du butyl-lithium est ajouté à la solution du monomère dans le toluène. L'ensemble est agité pendant plusieurs jours à la température ordinaire, puis versé dans l'acétate d'éthyle. Il se forme un précipité qui est le polymère attendu. Rendement : 32 %.

Calcium

Nous avons utilisé le calcium très réactif préparé au laboratoire par Monsieur V. SINN. Ce calcium est en suspension dans 100 cm^3 de toluène contenant 1 g de monomère. Après trois jours d'agitation, on verse dans l'acétate d'éthyle. Rien ne précipite : il semble donc que les métaux alcalino-terreux ne catalysent pas la polymérisation du SPA.

Phénylisopropyl potassium

Nous avons utilisé, avec un résultat négatif d'ailleurs, ce promoteur pour préparer un polymère "vivant" du PSA, et amorcer ainsi une polymérisation du styrène pour aboutir à un copolymère en blocs. Pour plus de détails, nous renvoyons au chapitre suivant où la copolymérisation anionique est traitée en détail.

β) polymérisation par catalyseurs de Ziegler-Natta

Grâce à l'obligeance de Monsieur le Professeur A. BANDERET, quatre couples de catalyseurs ont pu être expérimentés. Ce sont :

- $TiCl_4/Al\ (éthyl)_3$
- $TiCl_4/Al\ (isohexyl)_3$
- $TiCl_4/Al\ (isobutyl)_3$
- $TiCl_4/Al\ (éthyl)_2Cl$

Nous avons opéré sur des solutions benzéniques à 5 % du monomère. Après 30 minutes de contact, la solution est hydrolysée par HCl, puis versée dans l'acétate d'éthyle. Il se forme d'abord un louche, puis un précipité organique, jaunâtre et peu abondant. Le polymère s'est bien formé, mais avec un rendement de quelques pourcent.

c) étude de fractions insolubles

Nous avons mentionné plus haut (page 31), la formation d'une fraction insoluble lors de chaque recristallisation des quinols du styryl-9 phényl-10 anthracène.

Nous avons examiné plusieurs de ces fractions. Notons d'abord que les produits provenant de différentes préparations sont identiques entre eux. Insolubles dans tous les solvants, même à chaud, ils ne sont pas suffisamment purifiables pour être soumis utilement à l'analyse élémentaire. En présence d'acide sulfurique concentré, ils ne se colorent plus en bleu, réaction pourtant caractéristique des quinols. Ils ne se ramolissent qu' après 360° C.

Les spectres IR ne permettent pas non plus de conclure définitivement, puisqu'ils ont été obtenus à partir d'échantillons non purifiés. On y constate pourtant l'absence de bandes correspondant aux hydroxyles. Les bandes caractéristiques de la double liaison sont présentes, mais moins nettement que dans le cas du monomère.

La température à laquelle s'effectue la recristallisation (au maximum 80° C lorsqu'on opère dans le benzène) exclut une polymérisation thermique. D'ailleurs, les propriétés de ces fractions insolubles et celles des polymères obtenus par voie radicalaire sont différentes.

Ces fractions ne présentant pas d'intérêt pour la suite de nos travaux, nous n'avons pas continué nos investigations pour leur identification complète.

4.1.2) Polymérisation du distyryl-9,10 anthracène

Ce composé n'a pas donné lieu à beaucoup d'applications dans le cadre de ce travail. Nous en avons

réalisé la polymérisation par voie radicalaire.

Dans une expérience, on ajoute à 100 cm^3 de benzène anhydre 5 g de monomère et 20 mg d'azobisisobutyronitrile. Après quelques heures de chauffage en tube scellé à 80° C, un trouble apparaît et peu à peu, un précipité gélatineux se dépose. On laisse encore 2 jours, essore ensuite le gel sur un verre fritté et le lave avec du benzène jusqu'à disparition de la fluorescence dans les eaux de lavage. Le produit est séché, puis broyé aussi finement que possible et extrait au Soxhlet par le benzène pendant 2 jours.

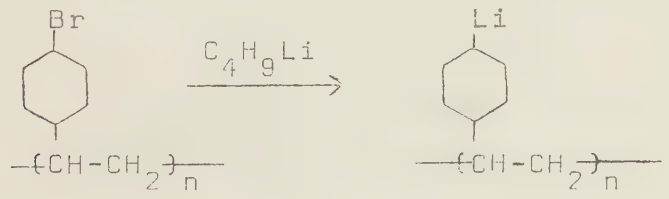
On obtient, avec un rendement de 80 %, une poudre jaune-pâle, un peu fluorescente à la lumière UV, insoluble même à chaud dans les solvants usuels.

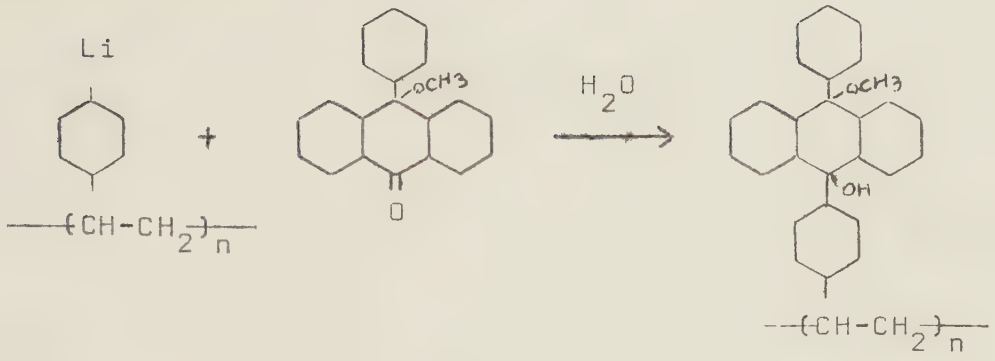
Chauffé jusqu'à 400° C, le polymère réticulé ne se ramollit pas, mais sa couleur évolue vers le brun-foncé. Il se décompose à température plus élevée.

4.2) Action de la phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10 sur le polystyryl-lithium

Nous avons préparé un polymère contenant des motifs diphénylanthracène, en partant du poly(p-bromostyrène) préalablement métallé, sur lequel nous avons fait réagir la phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10.

Les étapes de cette synthèse sont les suivantes :





Préparation :

La métallation des motifs p-bromostyrène a été effectuée à l'aide de 6,4 g (0,1 mole) de butyl-lithium sur 5 g (0,03 mole) de polymère (M_w = 55 000), l'opération a été menée suivant les indications de B. HOUEL [69].

On ajoute ensuite 8,2 g (0,028 mole) de phényl-9 méthoxy-9 anthrone en solution dans 100 cm^3 de benzène anhydre. On chauffe à 65° C pendant 4 heures, sous forte agitation et en atmosphère d'argon. On laisse reposer pendant 1 nuit à température du laboratoire, avant de précipiter par le méthanol.

Par lavage au Soxhlet, les produits de la réaction sont débarrassés de la phényl-9 méthoxy-9 anthrone qui n'a pas réagi, puis on sèche.

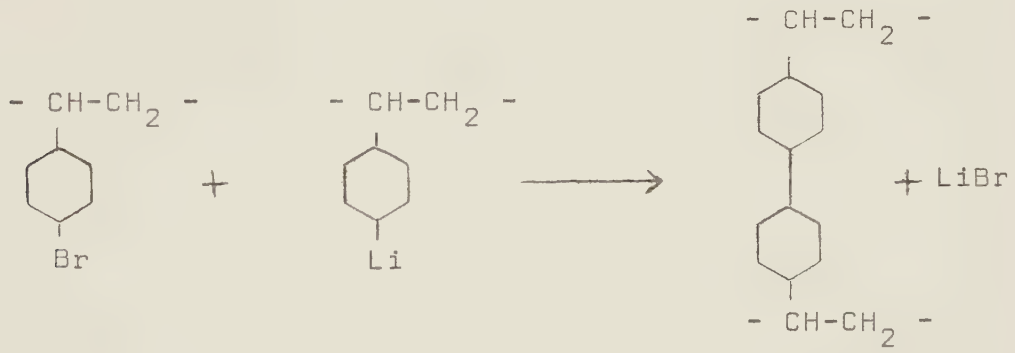
Nous nous sommes aussi assuré de l'absence de matière minérale.

Spectre IR : il permet de conclure qu'il y a eu fixation de la phényl-méthoxy-anthrone sur des sites du polymère, pour les raisons suivantes :

- absence de la bande >C=O à 1660 cm^{-1}
- présence des bandes -OH à 3300 cm^{-1}

- présence des bandes
  - OCH_3 à 1255 cm^{-1}
  - OCH_3 à 1160 cm^{-1}
  - disubstitution ortho. du noyau benzénique à 1000 cm^{-1}

La substance est insoluble dans tous les solvants et ne se ramollit qu'au-dessus de 360° C. Des pontages intermoléculaires, dûs à des réactions de Fittig-Würtz intervenues au cours de la métallation, nous semblent responsables de ces faits. La réaction de pontage s'écrit, dans notre cas :



La réticulation partielle peut entraîner l'insolubilité et le point de ramolissement élevé d'une substance.

D'après ces résultats, la chaîne de poly(p-bromostyrène) initiale comprend trois séries de sites :

a) ceux qui ont effectivement fixé l'anthrone.

b) ceux qui ont subi une réaction parasite (Fittig-Würtz ou désactivation par une impureté) : on obtient un reste styryle.

c) ceux qui n'ont pas été métallés.

La composition de ce terpolymère est déduite de l'analyse élémentaire ci-dessous :

C % : 77,29 H % 6,28 O % 5,13 Br % 11,24

Composition:	en %	en nombre de motifs %
sites a)	64,7	43
sites b)	9,5	23
sites c)	25,7	35

En moyenne, deux motifs p-bromostyrène sur trois ont donc été métallés; sur trois motifs métallés, deux ont réagi de la façon voulue, l'autre a été désactivé.

Conclusion :

Ce mode de préparation permet effectivement de créer des motifs diphénylanthracène sur une chaîne polymère; mais il ne convient pas pour l'obtention d'un homopolymère.

- - - - - - - - -

5 - COPOLYMERES AVEC LE STYRENE

Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation et l'étude des copolymères du styryl-9 phényl-10 anthracène (SPA) avec le styrène. Nous avons opéré par voies radicalaire et anionique. Le premier procédé conduit toujours à des copolymères statistiques, le second est bien adapté à la préparation de copolymères comportant le groupe fluorescent en bout de chaîne.

Nous avons préparé la plupart de ces copolymères en vue d'études de polarisation de fluorescence en solution (Chapitre 6). Pour cette raison, ils ne contiennent en général que quelques groupes fluorescents par chaîne. Il faut en effet éviter entre de tels groupes des transferts d'énergie qui pourraient aboutir à une extinction (effet dit "de concentration"). Du point de vue des propriétés générales, on se trouve donc pratiquement en présence d'homopolystyrène.

A côté de ces copolymères, nous en avons pourtant préparé un petit nombre d'autres, contenant un pourcentage plus élevé de SPA.

Un certain nombre de méthodes permettent de trancher entre l'existence d'un véritable copolymère et celle d'un simple mélange de polymères. La nature même des copolymères que nous avons préparés nous a posé des problèmes spéciaux.

D'une part, le taux très faible de groupes fluorescents implique des précautions supplémentaires pour s'assurer qu'ils sont bien liés au polymère. D'autre part, pour les études de fluorescence, il faut être sûr que de petites molécules ne souillent pas les macromolécules étudiées. Certaines des méthodes d'identification que nous allons exposer répondent plus particulièrement à ces préoccupations.

Pour éprouver la validité des méthodes proposées, nous avons préparé, à des fins de comparaison, un certain nombre de mélanges mécaniques. Pour cela, on dissout dans le benzène chaque composant, dans les proportions voulues, puis on verse dans un précipitant commun. Après avoir filtré et séché le précipité, on détermine sa composition exacte par spectrographie UV.

5.1) Méthodes d'identification

5.1.1) Purification de copolymères par lavages

a) opération sur des mélanges mécaniques

Nous avons lavé des mélanges mécaniques contenant du polystyrène de différentes masses moléculaires et du SPA en concentrations variables, avec du méthanol dans lequel ce dernier est légèrement soluble (0,04 %). En insistant suffisamment longtemps, on arrive à éliminer toute fluorescence et on retrouve, à l'analyse, le polystyrène seul.

On peut procéder différemment : le mélange mécanique, mis en solution dans le benzène, est précipité par le méthanol. L'élimination du SPA est plus rapide que par le procédé précédent. Deux opérations successives ramènent le taux d'un mélange ayant contenu 1 % en poids de groupes fluorescents à 0,03 %. Un autre lavage enlève toute trace de fluorescence.

b) application aux copolymères

En nous basant sur les résultats précédents, obtenus sur des mélanges mécaniques de même composition initiale, nous avons débarrassé les copolymères des petites molécules non fixées. L'absence de SPA a été dans chaque cas contrôlée par chromatographie sur couche mince.

5.1.2) Chromatographie sur couche mince

Nous avons exposé, dans le chapitre consacré aux mesures physiques (page 15) l'application de cette méthode à l'identification de copolymères. Nous n'y reviendrons pas.

Pourtant, une remarque importante est à faire : lorsque l'éluant utilisé pour l'analyse est, comme l'éther de pétrole, un précipitant du polystyrène, on peut craindre une rétention des petites molécules par le polymère. Là encore, en utilisant des mélanges mécaniques, nous avons pu prouver que dans chaque cas, la séparation est complète, même lorsque le polystyrène a une grande masse moléculaire (jusqu'à 8.10^5).

5.1.3) Polarisation de fluorescence

Nous exposerons en détail cette méthode au chapitre consacré à la fluorescence.

La pente de la courbe représentant la variation de $1/p$ en fonction de T/η (p : polarisation, T : température absolue, η : viscosité en cp), diffère nettement de même que p selon qu'il s'agit d'une molécule fluorescente simple ou d'un groupe fluorescent lié chimiquement à une macromolécule (page 83). Cette méthode n'est applicable, pour les raisons qui viennent d'être exposées plus haut, qu'aux copolymères à faible taux de motifs fluorescents.

5.1.4) Chromatographie sur gel perméable (GPC)

Des études préliminaires ont montré que le diagramme indique la présence de substance fluorescente lorsque celle-ci a une concentration au moins égale à 1% dans le mélange. La méthode n'est donc applicable qu'avec cette restriction. La présence de copolymère seul se traduit par un pic unique.

5.1.5) Autres méthodes d'identification

Elles sont moins importantes que celles que nous venons de citer :

a) aspect, à l'état solide, de certains copolymères :

Nous avons observé un fait assez curieux : les copolymères portant peu de motifs fluorescents (moins de 1 % en poids) ont à la lumière ordinaire, un aspect d'un blanc bleuté que ne possèdent pas les mélanges mécaniques de même composition. Ceux-ci gardent la blancheur terne du polystyrène.

La différence était, dans chaque cas, assez nette pour nous permettre, avant tout autre examen, de dire s'il y avait eu ou non fixation de motifs fluorescents sur le polystyrène.

b) démixtion dans un film :

Pour certaines études, nous avons été amenés à préparer des films (page 90). Là aussi, nous avons fait des études préliminaires sur des mélanges mécaniques, et nous avons observé qu'à partir de 10 % de SPA dans le polystyrène, il se produit une démixtion. Avec un copolymère, le film obtenu est uniforme, même pour un taux de 25 % de SPA.

Conclusion

Toutes ces méthodes, chacune suivant ses possibilités et son champ d'application, ont servi à l'identification des copolymères que nous avons préparés. En général, nous avons utilisé les deux premières, qui se complètent et sont relativement rapides.

5.2) Propriétés des copolymères

a) aspect:

Nous avons déjà décrit l'aspect à l'état solide des copolymères comportant peu de groupes fluorescents. A mesure que le taux de ces derniers augmente, le copolymère devient jaunâtre et perd toute fluorescence.

b) solubilité :

Les copolymères sont solubles dans les solvants usuels des deux homopolymères. Là encore, le taux en groupes SPA conditionne la fluorescence des solutions.

5.3) Copolymères obtenus par amorçage radicalaire

5.3.1) Mode opératoire

Un essai de copolymérisation est conduit comme suit :

On introduit dans un tube à sceller muni d'un rodage, le styrène et le SPA dans la proportion voulue. On ajoute du benzène anhydre de façon à obtenir une solution à 10 %, puis, l'azobisisobutyronitrile à raison de 1 % du poids global des monomères. Après plusieurs dégazages, le tube est scellé, puis plongé dans un bain d'huile où règne une température constante, égale à 70° C. Après deux jours, on ouvre le tube et verse son contenu dans le méthanol. Le précipité qui en résulte est lavé jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de toute trace de monomère restant, puis séché.

On vérifie ensuite que le copolymère s'est bien formé : on en détermine la composition par spectrographie UV,

ainsi que la masse moléculaire moyenne. Les différentes fractions sont, le cas échéant, caractérisées de la même façon.

5.3.2) Conditions opératoires et principales caractéristiques

Nous les avons rassemblées dans le tableau page 54.

Les trois premières colonnes sont relatives aux monomères et donnent :

1) la quantité de SPA en moles,
2) la quantité de styrène en moles,
3) le nombre de motifs SPA pour mille motifs monomères.

Les deux colonnes suivantes sont relatives au copolymère brut et donnent :

1) le nombre de motifs SPA pour mille motifs monomères.
2) la masse moléculaire moyenne du copolymère. Cette masse a été obtenue par diffusion de la lumière et GPC pour CP 2; par GPC pour CP 15; par osmométrie pour CP 16.

De plus, CP 15 et CP 16 ont été fractionnés.

Enfin, la dernière colonne donne le taux de conversion du SPA. Pour les raisons exposées dans l'introduction au chapitre 4 et parce que nous ne disposions pas de grandes quantités de SPA, nous avons poussé la conversion assez loin dans tous nos essais.

copolym.	Quantités molaires des monomères			Compos. copolymère		Taux de conversion du SPA en %
	Moles SPA ($.10^3$)	Moles Styr. ($.10^3$)	Motifs SPA %	Motifs SPA %	Masse mol.	
CP 1	2,34	13,5	148	92	-	62
CP 2	1,29	390,0	3,3	2,4	$1,03.10^6$ DDL) $9,2.10^5$ (GPC)	73
CP 15	1,08	442,0	2,4	2,1	119 800	87
CP 16	11,0	96,0	103	74	50 000	72

Copolymères radicalaires

5.4) Copolymères obtenus par amorçage anionique

5.4.1) Généralités

Le procédé étant maintenant bien connu, nous n'en décrirons que les lignes essentielles :

La polymérisation d'un premier monomère est amorcée par un organo-métallique, tel que BuLi; lorsque tout le monomère est consommé, on a une macromolécule terminée par une fonction organo-métallique :

$$BuLi + n(\phi - CH{=}CH_2) \longrightarrow Bu\text{-}\left(CH_2 - \underset{\phi}{CH}\right)_n\text{-}Li$$

Si l'amorceur est difonctionnel, le polymère l'est également.

Ces macromolécules présentent la même activité chimique que les organo-alcalins habituels. Par exemple, ils provoquent la polymérisation d'un autre monomère, ce qui conduit à des copolymères appelés séquencés, en raison de leur structure particulière.

5.4.2) Mode opératoire

Une copolymérisation se fait suivant le processus et dans l'appareillage désormais classiques, décrits pour la première fois par SZWARC [70]. Nous n'en reprendrons pas non plus la description.

Pourtant, lorsqu'on veut obtenir des produits de masse moléculaire élevée, ou opérer à température ordinaire, on a intérêt à inverser l'ordre des opérations [71]. Nous allons donner quelques détails concernant ces deux cas.

a) obtention de produits de masse moléculaire élevée

La sensibilité aux impuretés de l'extrémité carbanionique de la chaîne en croissance rend aléatoire l'obtention de masses moléculaires importantes. Or, lorsqu'on ajoute le monomère, on introduit inévitablement des traces d'impuretés qui désactivent certaines des extrémités "vivantes".

Pour arriver à des produits de masse appréciable, nous avons opéré un peu différemment : nous avons commencé par introduire dans le ballon réactionnel, avec le THF, la solution de monomère. L'ensemble est débarrassé des impuretés résiduelles par l'addition, goutte à goutte, d'une petite quantité d'amorceur. Dès que l'on observe une coloration persistante, on ajoute rapidement tout le volume prévu de catalyseur. Un refroidiseement énergique est nécessaire, la réaction de polymérisation très rapide libérant beaucoup de chaleur.

Cette variante permet l'obtention de masses moléculaires plus importantes que la méthode classique (jusqu'à 1 million).

b) polymérisation à température ordinaire :

L'étude de la structure du polystyrène en fonction de sa température de polymérisation (voir chapitre 6), nous a amené à opérer dans certains cas à la température ordinaire. Les risques de désactivation du milieu en sont accrus et conduisent dans la plupart des cas à un échec de l'expérience. Après divers essais, nous avons pu préparer un certain nombre de tels polystyrènes. L'addition du styrène terminée, nous avons refroidi l'ensemble à - 78° C avant d'ajouter le monomère fluorescent. Le reste de l'opération se fait comme d'habitude.

5.4.3) Cas du SPA

Dans tous nos essais, le phénylisopropyl-potassium a servi de promoteur. Il a l'avantage de ne pas donner, comme d'autres, de réactions de transfert et permet d'obtenir des polymères de faible polydispersité.

Nous examinerons dans cette discussion :

a) l'attaque du SPA par son propre carbanion. Cette attaque peut conduire à un homopolymère. Pour ne pas trop disperser les éléments de cette discussion, nous avons placé ce paragraphe à cet endroit et non au chapitre concernant la polymérisation.

b) l'attaque de l'un des monomères par le carbanion de l'autre, qui conduit à des copolymères.

a) attaque du SPA par son propre carbanion

Nous avons déjà mentionné, dans le chapitre précédent, l'échec des essais de polymérisation du SPA avec le phényl-isopropyl-potassium.

Pourtant le milieu réactionnel, lorsqu'on ajoute la première goutte de la solution du monomère, prend une coloration rouge-brun caractéristique, qui persiste tout au long de l'addition. Nous avons abandonné l'ensemble à la température ordinaire pendant 2 heures, sans résultat : après désactivation par le méthanol, rien ne précipite quand on verse dans l'acétate d'éthyle: le polymère du SPA ne s'est pas formé.

On peut conclure de ces observations que le carbanion du SPA se forme bien, mais ne réagit plus, ou avec une extrême lenteur, sur une autre molécule de SPA.

b) formation de copolymères

α) copolymères séquencés

Les divers essais de copolymérisation que nous avons effectués nous ont montré que chaque monomère du système SPA-styrène est sensible à l'action du carbanion de l'autre. Il nous a été possible d'amorcer la polymérisation du styrène par le carbanion du SPA; nous avons pu obtenir également la fixation d'un motif SPA en bout d'une chaîne de PS, mais la réaction s'est arrêtée là. Ceci confirme que le SPA n'est pas attaqué par son propre carbanion.

β) copolymères statistiques

Pour obtenir de tels copolymères, on soumet d'emblée à l'action de l'amorceur le mélange des deux monomères.

Dans notre cas, le milieu réactionnel garde en permanence la coloration de l'anion SPA $^{(-)}$. Ce fait peut s'expliquer ainsi : l'anion styryle attaque aussi bien le styrène que le SPA. Ce dernier forme SPA$^{(-)}$ qui réagit lentement sur le styrène, et pas du tout (ou très lentement) sur le SPA. On se trouverait donc en présence d'un copolymère "statistique" un peu spécial, où un motif SPA isolé serait séparé du suivant par une séquence de PS.

Ce genre de copolymère contient bien des motifs des deux sortes, mais il ne nous est pas possible de connaître leur répartition le long de la chaîne.

c) conclusion

L'utilisation du phénylisopropyl-potassium comme amorceur ne conduit pas à des homopolymères du SPA.

Ce résultat bien que négatif, revêt une grande importance lorsqu'on effectue des études de fluorescence sur des macromolécules. Il garantit en effet que sur la chaîne du polymère il n'y a pas de groupes fluorescents voisins : par conséquent, aucun effet parasite par extinction n'est à craindre.

5.4.4) Conditions opératoires et principales caractéristiques

Nous avons encore rassemblé dans un tableau les conditions opératoires et les caractéristiques des copolymères obtenus.

Contenu des différentes colonnes :

a) la première colonne donne la forme du copolymère et entre parenthèses la température de copolymérisation en °C.

b) les trois colonnes suivantes donnent la quantité des monomères

- en moles de SPA
- en moles de styrène
- en motifs SPA pour mille motifs monomères.

c) les deux colonnes suivantes fournissent des indications sur la composition du copolymère :

- en motifs SPA pour mille restes monomères
- la masse moléculaire moyenne.

d) la dernière colonne donne le taux de conversion du SPA, en pourcent. La conversion du styrène a été complète dans tous les cas.

5.4.5) Remarques diverses

1) CP 3 a subi une désactivation spontanée avant addition de tout le monomère: nous n'avons donc pas indiqué la composition initiale du mélange de monomères.

2) Pour les copolymères CP 6, CP 9 et CP 10, nous avons donné les renseignements nécessaires sur les seules fractions qui nous intéressaient.

3) Le copolymère CP 13 b a été obtenu en amorçant par le copolymère "vivant" CP 13 a une nouvelle polymérisation de styrène.

- - - - - - - - - - - - - -

	Forme du copolymère	Quantités molaires des monomères			Composition du copolymère		Taux de conv. du SPA en %
		Moles SPA $.10^3$	Moles Styr. $.10^3$	Motifs SPA %	Motifs SPA %	Masse moléculaire	
CP 3	PS-SPA (-65)	-	-	-	1,8	62 000	-
CP 4	" (-65)	0,318	144	2,2	1,3	16 000	59
CP 5	" (-65)	0,152	192,5	0,73	0,2	107 000	27
CP 6 (2)	" (+22)	0,105	212	0,50	0,26	252 000	-
CP 7	Statist.(-65)	2,06	96,3	20,9	14	-	67
CP 9 (1)	PS-SPA (+22)	0,125	193	0,65	0,35	42 000	-
CP 10(1)	" (-65)	0,143	193	0,74	0,44	36 800	-
CP 11	" (-65)	9,55	32,8	226	18	11 800	8
CP 12	Statist.(-65)	8,60	43,7	164	90	8 000	55
CP 13(a)	PS-SPA (-55)	0,119	130	0,91	0,56	40 600	61
CP 13(b)	PS-SPA-PS (-55)	-	130	-	0,20	189 000	-
CP 17	PS-SPA (-50)	0,145	199	0,73	0,38	60 200	52
CP 18	" (+23)	0,147	216	0,68	0,40	35 900	59
CP 19	" (-40)	0,145	216	0,67	0,47	126 000	70
CP 20	" (+24)	0,129	216	0,60	0,44	113 500	73

Copolymères anioniques

6 - ETUDES DE POLARISATION DE FLUORESCENCE DE SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES

6.0) Introduction

Lorsqu'on éclaire par un faisceau de lumière une solution fluorescente, celle-ci émet une lumière partiellement polarisée. A une température donnée, le taux de polarisation est d'autant plus grand que la solution est plus visqueuse. Cet effet est dû au mouvement brownien de rotation dont sont animées les molécules [72,73].

Si une molécule fluorescente est solidaire d'un polymère, on conçoit que l'étude de la polarisation de la lumière émise fournisse des informations sur le mouvement brownien interne de la macromolécule, et par conséquent sur sa structure [74].

Dans les premières études de ce genre, le groupe fluorescent était lié en bout de chaîne [75]. M. Ph. WAHL [76] dans sa thèse, a étudié d'un point de vue théorique et expérimental, le cas où la molécule fluorescente occupe une place quelconque sur la chaîne du polymère.

En collaboration avec lui, nous avons entrepris des mesures de polarisation de fluorescence; nous avons utilisé à cet effet les polystyrènes à faible pourcentage en groupes fluorescents, dont la préparation vient d'être décrite (Chapitre 5).

Les mesures que nous avons effectuées sur certains d'entre eux font partie d'un ensemble dont l'étude est loin d'être terminée. Celle-ci a d'ailleurs été interrompue momentanément par le départ de M. Ph. Wahl pour le Centre de Biophysique Moléculaire (Orléans). Après l'installation de l'appareillage nécessaire, les expériences ont repris à présent sur les substances préparées dans notre laboratoire.

L'étude menée en commun avec lui a porté essentiellement sur les points suivants :

1) Nous avons mesuré le taux de polarisation de la fluorescence quand l'émission est excitée par une source de lumière continue, et étudié la dépolarisation en fonction de la viscosité du solvant.

2) De plus, nous avons mesuré séparément la décroissance des composantes principales polarisées de la fluorescence excitée par un flash très bref. Nous avons comparé les résultats de cette nouvelle méthode avec ceux de la méthode précédente, plus classique.

3) Enfin, nous nous sommes intéressé à la dépolarisation de fluorescence comme moyen d'identification de certains copolymères.

Avant de développer chacun de ces points, nous allons donner les fondements théoriques des méthodes utilisées. Toutes deux découlent d'ailleurs des travaux de F. PERRIN [77].

6.1) Fondements théoriques

Pour ne pas allonger outre mesure la partie de ce chapitre traitant de la théorie des solutions fluorescentes, nous nous contenterons d'en résumer l'essentiel. Pour la même raison, nous avons renoncé à donner la description des appareils de mesure utilisés. Celle-ci se trouve dans les articles cités en référence. [78,80,81].

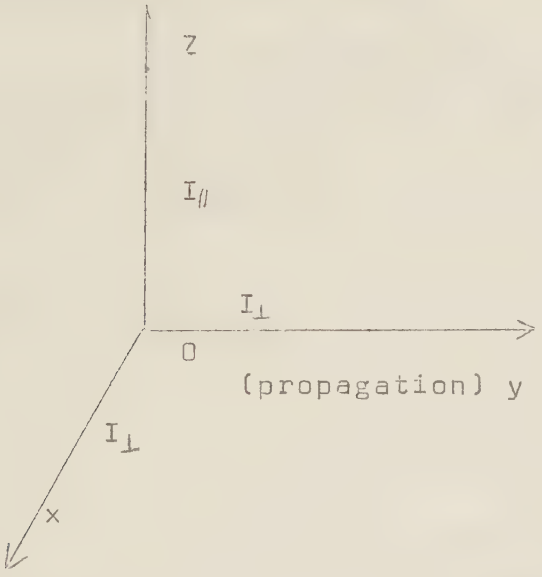
6.1.1) Polarisation avec excitation continue

a) définition du taux de polarisation :

Soit, dans un système d'axes O(x,y,z), un faisceau linéairement polarisé suivant Oz, qui se propage suivant Oy.

Un petit volume de solution émet une lumière fluorescente dont $I_{//}$ et $I_{\perp}$ sont les composantes principales.

On définit le taux de polarisation de la lumière observée suivant la direction Ox, par :



$$p = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}$$

b) formule de F. PERRIN :

F. PERRIN [77] a établi, dans le cas des molécules sphériques, l'équation suivante, qui relie le taux de polarisation à différents facteurs, relatifs aussi bien à la molécule fluorescente elle-même, qu'au solvant qui l'entoure.

$$(1) \qquad \frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right)\left(1 + \frac{k}{V} \cdot \frac{T}{\eta} \cdot \tau\right)$$

Dans cette formule, valable dans le cas d'une lumière excitatrice linéairement polarisée :

p_o : est la polarisation fondamentale
k : la constante de Boltzmann,
V : le volume hydrodynamique,
T : la température absolue,
η : la viscosité du solvant,
τ : le temps de décroissance.

Si les conditions favorables sont réunies et pour une molécule fluorescente donnée, p_o, V et τ sont constants. Il découle alors de l'équation (1) que la fonction $\frac{1}{p} = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$ est représentée par une droite. La connaissance de τ permet alors de déduire V de la pente de cette droite.

Nous supposerons que cette formule est encore applicable pour des molécules non sphériques dans un certain domaine de variation de $\frac{T}{\eta}$; p_o est alors remplacé par p'_o ordonnée à l'origine de la droite précédente.

On peut écrire (1) sous une forme différente et plus commode dans certains cas, en introduisant le temps de relaxation ρ :

(2) $$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_o} - \frac{1}{3}\right)\left(1 + \frac{3\,\tau}{\rho}\right) \qquad \rho = \frac{3\,V}{k} \cdot \frac{\eta}{T}$$

Il découle de l'équation (1) que la mesure à température constante, de la valeur de p pour des solvants de viscosité différente, permet d'obtenir des renseignements sur la structure de la molécule.

Nous avons préparé de tels solvants, en ajoutant au chlorobenzène habituellement utilisé dans nos mesures, des volumes croissants de pyralène 1498, liquide très visqueux. On y dissout une quantité de polymère fluorescent telle que les solutions présentent une densité optique d'environ 0,4.

c) appareillage:

Le taux de polarisation des solutions ainsi préparées est mesuré dans un appareil construit au laboratoire sur le principe du polarimètre de WEBER [78].

Deux photomultiplicateurs (PM) montés en opposition, reçoivent l'un la composante $I_{//}$ et l'autre la composante $I_{\perp}$ de la lumière fluorescente émise. Un galvanomètre relié aux deux PM dévie proportionnellement à la différence $(I_{//} - I_{\perp})$ donc à la polarisation p. Pour annuler la déviation de l'aiguille, il faut faire tourner un analyseur placé sur le trajet de la composante $I_{//}$ d'un certain angle θ. La relation :

$$p = \frac{1-\cos 2\theta}{2 + (1+\cos 2\theta) \cdot \cos 2\theta} \qquad (3)$$

permet le calcul de p pour chaque solution, et par conséquent le tracé de la courbe $\frac{1}{p} = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$.

6.1.2) Mesures de décroissance de la fluorescence polarisée

Il découle de la théorie de la dépolarisation brownienne de F. PERRIN [77] que les décroissances des composantes polarisées principales de la fluorescence diffèrent l'une de l'autre. Les relations liant ces décroissances au temps de relaxation de la molécule ont été exprimées par JABLONSKI [79] sous une forme particulièrement commode, au moyen de l'anisotropie d'émission.

Les prévisions théoriques ont été vérifiées par une série d'auteurs sur les solutions de fluorescence au moyen du fluoromètre de phase [82]. Les formules de Jablonski ont été étendues récemment au cas des macromolécules de forme quelconque et des mesures ont été effectuées afin de déterminer le temps de relaxation des protéines [83].

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'effectuer également des mesures sur nos polymères, dont les molécules

sont plus flexibles que celles des protéines natives.

La méthode du fluoromètre de phase qui fournit les temps de décroissance moyens a été abandonnée au profit d'une autre technique : on obtient maintenant directement les courbes de décroissance de la fluorescence polarisée en fonction du temps, soit $i_{//}(t)$ et $i_{\perp}(t)$, par la méthode du "photoélectron unique" [81,85]. M. Ph. Wahl a apporté à cet appareil certaines améliorations qui en augmentent la précision.

Rappelons brièvement les relations qui lient les décroissances des composantes polarisées de la lumière fluorescente au temps de relaxation de la molécule.

a) anisotropie d'émission :

Elle est définie dans le cas d'une lumière linéairement polarisée, par la relation :

$$r(t) = \frac{i_{//}(t) - i_{\perp}(t)}{i_{//}(t) + 2_{\perp}i(t)}$$

L'appareil de mesure fournit directement les courbes $i_{//}(t)$ et $i_{\perp}(t)$ et on calcule alors les quantités :

$$d(t) = i_{//}(t) - i_{\perp}(t)$$
$$s(t) = i_{//}(t) + 2_{\perp}i(t)$$

Nous avons porté sur la figure page 69, un exemple de courbes d(t) et s(t).

b) temps de relaxation :

La décroissance des deux courbes précédentes fournit les constantes de temps τ_D et τ [86] qui sont directement reliées au temps de relaxation ρ de la molécule par l'équation [83,85] :

(4) $$\rho = \frac{3\,\tau\,.\,\tau_D}{\tau - \tau_D}$$

6.2) Partie expérimentale

Notre étude a porté sur des polystyrènes portant soit un certain nombre de groupes fluorescents répartis au hasard dans la chaîne, soit un seul de ces groupes en bout de chaîne. Les premiers sont préparés par voie radicalaire , alors que les seconds sont obtenus par polymérisation anionique.

Nous décrivons, dans les lignes qui suivent, les principaux résultats des mesures que nous avons effectuées sur ces deux espèces de polymères.

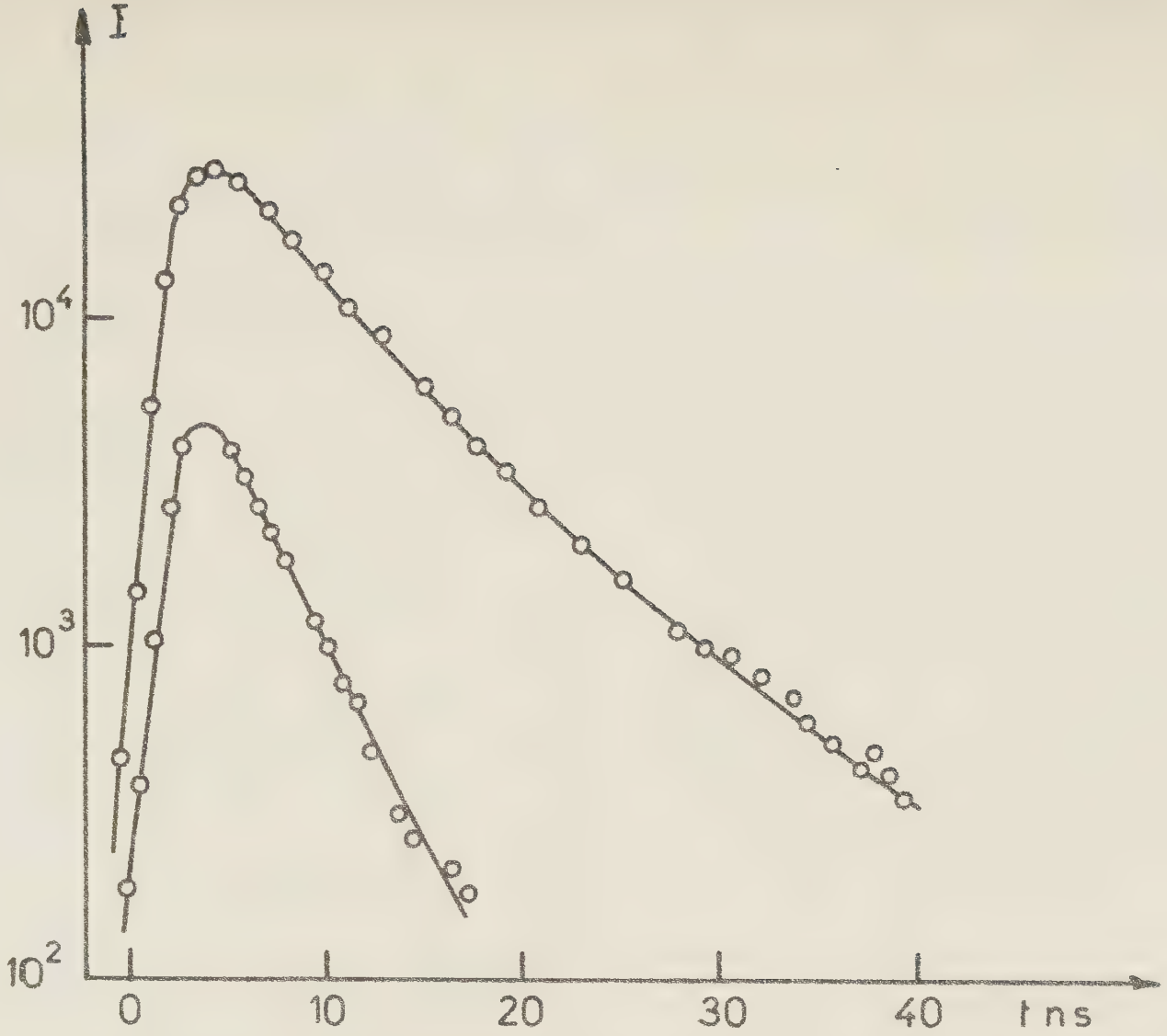
Conditions expérimentales

Les solutions utilisées ont en général une concentration en polymère de l'ordre de 0,5 % et une densité optique de 0,4. Leur viscosité a été déterminée lors d'un travail antérieur [76]. Les mesures ont été faites à 20° C environ.

6.2.1) Etude d'un polymère statistique

Nous avons utilisé le copolymère CP 2, obtenu par voie radicalaire (voir tableau page 54). D'une masse moléculaire de 10^6, il contient à peu près un motif fluorescent pour dix restes styrène.

Sur CP 2, une première série d'expériences avait été effectuée [84]. Elle avait permis de constater un accord satisfaisant entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Pourtant, l'appareillage du "photoélectron unique" ayant subi des améliorations, nous avons repris toutes les mesures. Ce sont ces dernières qui figurent dans les tableaux ci-dessous.



Courbes s(t) (courbe supérieure) et d(t) (courbe inférieure) pour une solution de CP 2 dans 40 % de pyralène.

Dans les graphiques (pages 71,72) nous avons tracé les droites $\frac{1}{p} = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$ et $\rho = f(\eta)$.

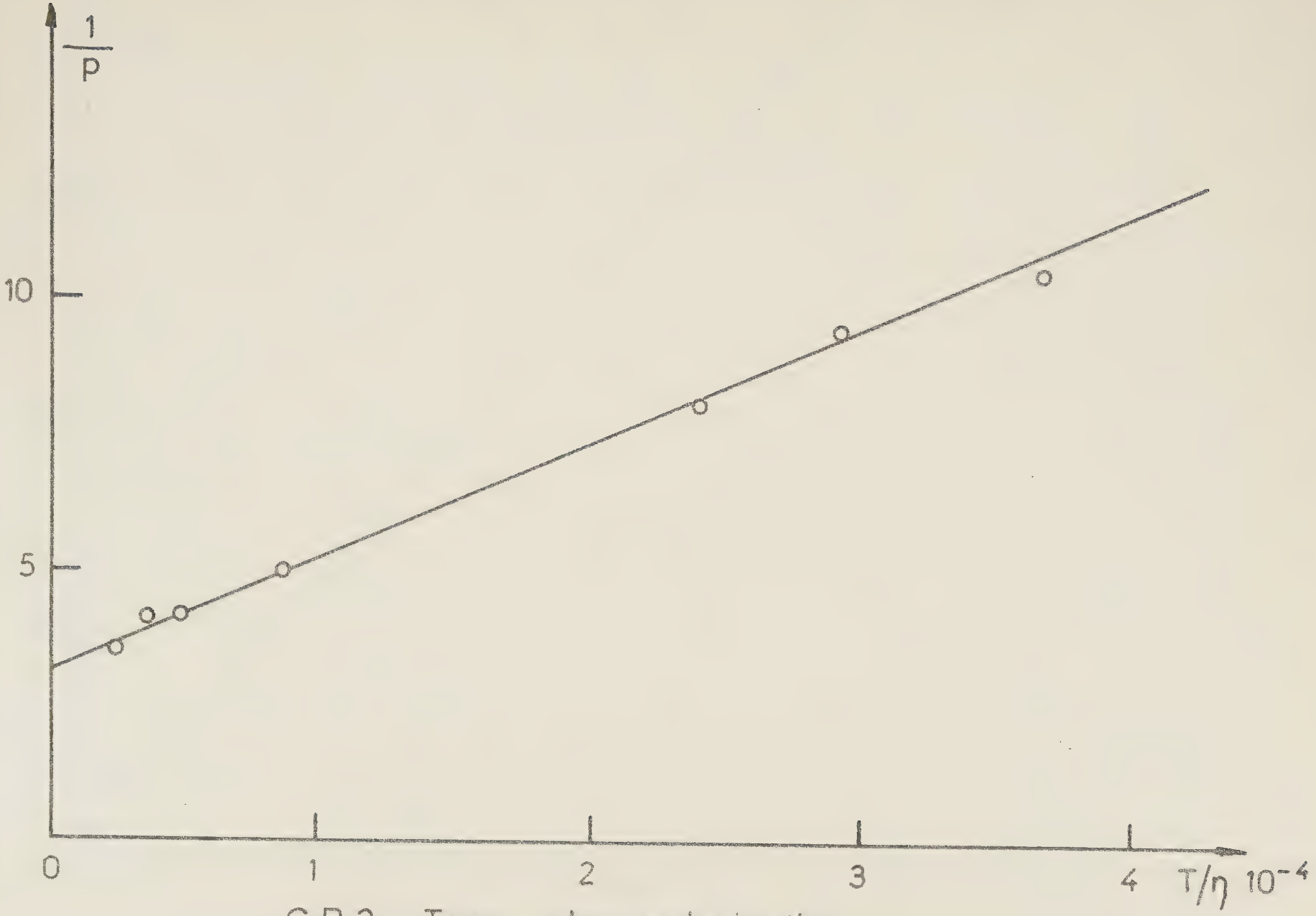
% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	10,55
15	9,50
30	8,10
60	5,0
70	4,15
75	4,10
80	3,55

$\frac{1}{p'_o} = 3,1$

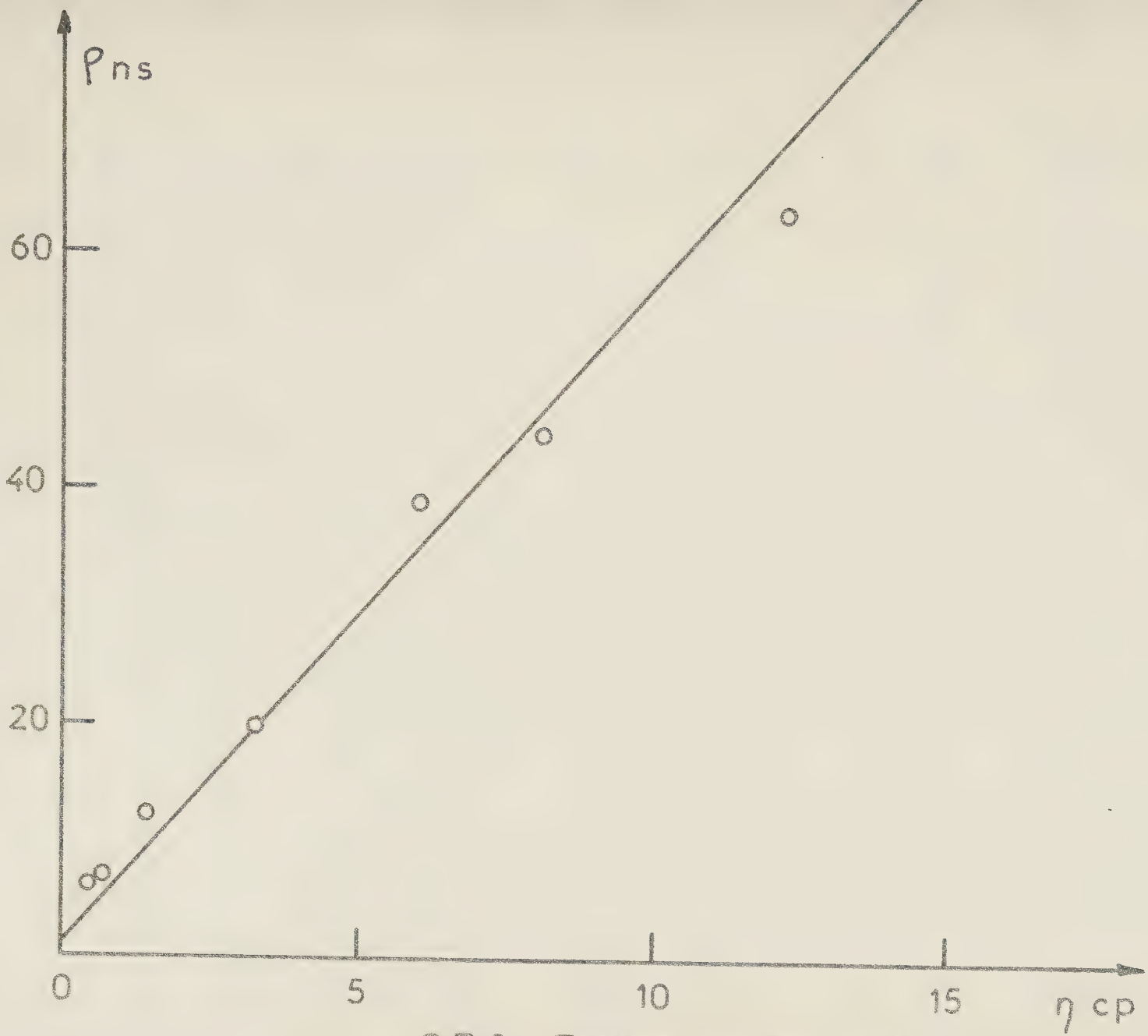
a) CP 2 : taux de polarisation

% Pyralène	η cp	τ ns	τ_D ns	ρ ns	$\frac{1 + 3\tau}{\rho}$	$\frac{\frac{1}{p} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{p'_o} - \frac{1}{3}}$
0	0,8	6,1	1,6	6,5	3,8	3,85
15	1	5,6	1,6	6,7	3,5	3,28
30	1,34	5,6	2	9,3	2,8	2,84
40	1,73	5,6	2,4	12,6	2,33	2,36
60	3,4	6,0	3,2	20,6	1,87	1,69
70	6,13	6,0	4,1	38,8	1,46	1,38
75	8,3	6,6	4,6	45,5	1,43	1,30
80	12,2	6,2	4,8	64	1,29	1,20

b) CP 2 : temps de relaxation



CP 2: Taux de polarisation



CP 2: Temps de relaxation

Explication du tableau b, page 70

En regard de chaque solution, caractérisée par son pourcentage en pyralène, nous avons porté sa viscosité, puis les paramètres τ et τ_D déduits des courbes de décroissance. A partir de ces valeurs, on calcule ρ, de même que l'expression :

$$1 + \frac{3\,\tau}{\rho}$$

qui doit être égale, d'après l'équation (2)page 65, au rapport :

$$\frac{\frac{1}{p} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{p'_o} - \frac{1}{3}}$$

où p et p'_o sont obtenus expérimentalement grâce à la mesure du taux de polarisation des différentes solutions.

Les deux dernières colonnes de ce tableau permettent donc de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.

6.2.2) Etude de polymères anioniques

Nous avons utilisé les fractions de même masse moléculaire (M_w = 250 000) de deux polystyrènes portant un groupe fluorescent en bout de chaîne. L'un deux, CP 5, a été polymérisé à basse température, l'autre,CP 6, à température ordinaire. C'est là la seule différence dans leur mode de polymérisation.

Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le copolymère statistique CP 2.

Dans les tableaux qui suivent, nous avons fait figurer, pour chaque solution :

- l'inverse du taux de polarisation p (Tableaux ci-dessous)
- le temps de relaxation ρ (Tableau, page 75).

Il leur correspond les graphiques, pages 76 et 77 respectivement.

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	13,20
14,3	11,30
29,8	9,35
40,9	7,92
59,9	5,74
70,0	4,74
90,0	3,44

CP 5 (basse température)

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	23,30
16,1	19,70
29,9	16,45
40,0	13,65
64,3	8,15
70,0	7,10
90,0	4,32

CP 6 (température ordinaire)

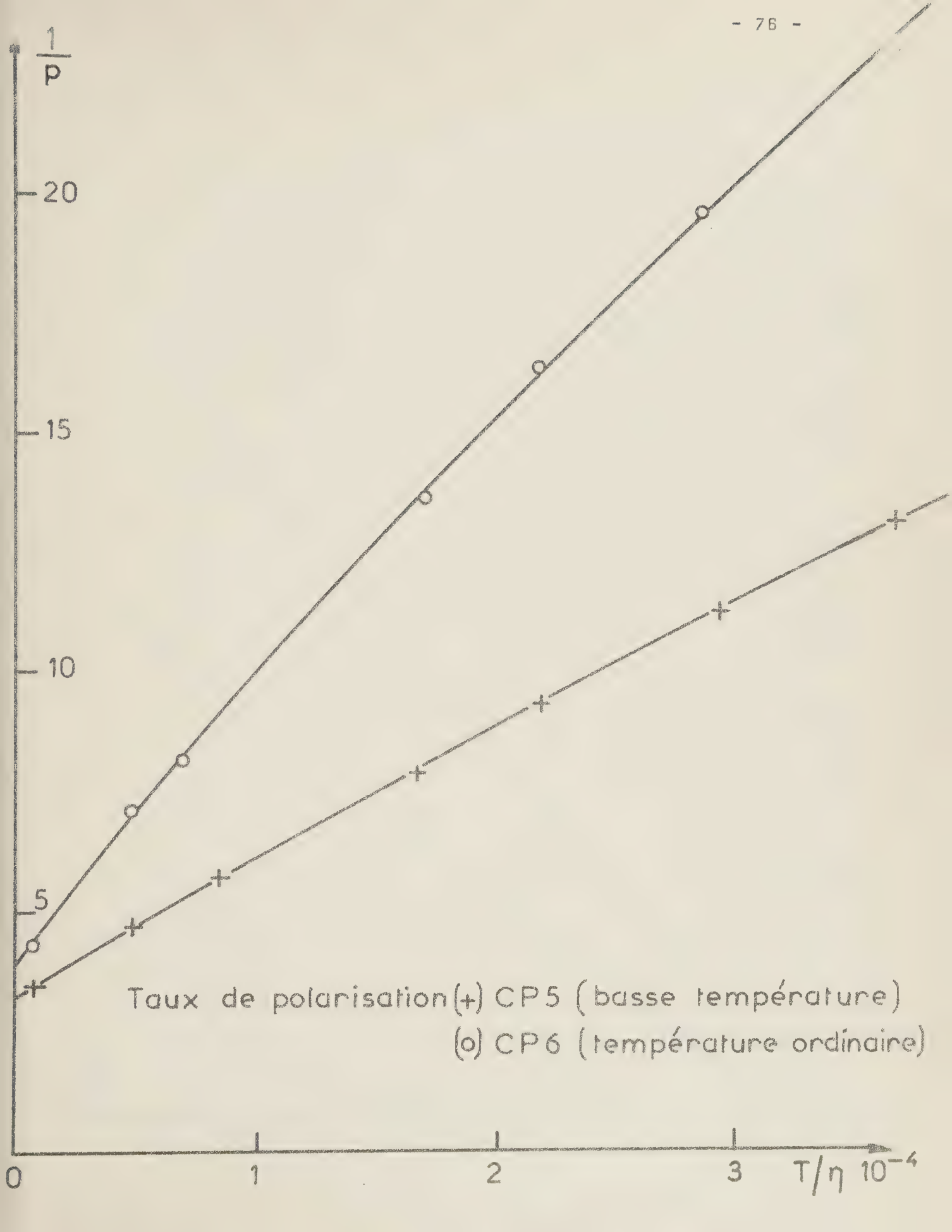
% Pyral.	τ	τ_D	ρ	η	
0	5,46	1,90	8,74	0,8	
15	5,27	1,95	9,29	1	
30	5,54	2	9,39	1,34	
40	5,3	2,70	16,51	1,73	CP 5
60	5,56	3,57	29,92	3,4	
70	5,6	3,95	40,22	6,13	
75	6,43	4,73	53,67	8,3	
80	7,19	5,61	76,59	12,2	
40	5,34	1,84	8,43	1,73	
60	6,27	2,82	15,35	3,4	CP 6
70	6,18	3,73	28,2	6,13	
80	6,48	4,78	54,6	12,23	

6.3) Discussion des résultats

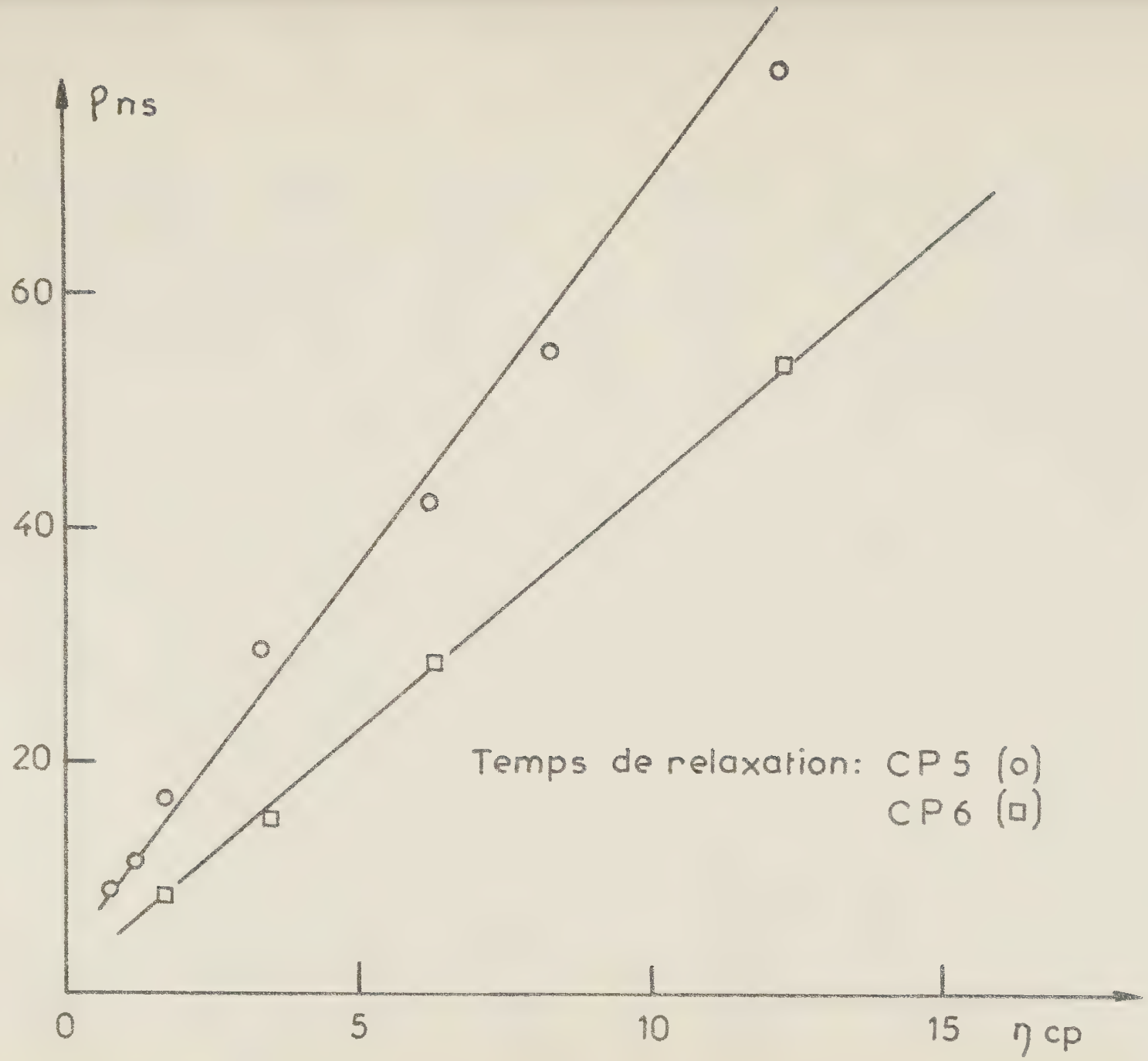
6.3.1) Vérification expérimentale de la théorie

En ce qui concerne le copolymère CP 2, nous avons effectué les mesures par les deux méthodes préconisées. Elles donnent toutes deux des résultats satisfaisants, comme les deux dernières colonnes du tableau page 70 le montrent. Les quelques résultats préliminaires que nous venons d'obtenir récemment sur un autre copolymère statistique, CP 15, sont d'ailleurs également satisfaisants.

Pour tous les polystyrènes étudiés, le temps de relaxation varie linéairement avec la viscosité, comme le prévoit



Taux de polarisation (+) CP5 (basse température)
(o) CP6 (température ordinaire)


ρ ns
60
40
20
0
5
10
15
η cp
Temps de relaxation: CP 5 (o)
CP 6 (□)

la théorie. Mais, alors qu'à une viscosité nulle correspond un temps de relaxation nul, nous avons remarqué que toutes les droites $\rho = f(\eta)$ présentent une ordonnée à l'origine positive. D'autres mesures, non encore publiées, révèlent le même fait, qu'on peut attribuer à une espèce de viscosité interne, indépendante du solvant. Elle aurait son origine dans des empêchements de rotation du groupe fluorescent, dûs soit à la liaison entre la chaîne et la sous-unité portant le motif fluorescent, soit à l'enchevêtrement général de la chaîne macromoléculaire elle-même.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble des résultats précédents montre que la méthode de décroissance des fluorescences polarisées est également applicable aux solutions de polymères vinyliques.

6.3.2) Structure des polymères anioniques

Les résultats obtenus diffèrent suivant la préparation. En dehors des copolymères déjà cités, nous avons étudié quelques autres et les résultats figurent dans les tableaux, pages 81 et 82, et la figure, page 83.

Le copolymère CP 5, préparé à basse température est plus rigide que CP 6. Une telle influence de la température de polymérisation sur la structure avait déjà été mise en évidence [87] et nos résultats semblent donc la confirmer. Pourtant, pour les copolymères CP 9 et 10, aucune différence n'apparaît avec la température de polymérisation. Remarquons que leur masse moléculaire est plus faible que celles de CP 5 et CP 6 (M_w = 40 000).

Il nous paraît d'ailleurs vraisemblable que, en ce qui concerne la structure des polymères anioniques, d'autres

facteurs, en dehors de la température de polymérisation, interviennent également.

C'est pour élucider ce point que nous avons préparé un certain nombre d'autres couples de copolymères; leur étude n'est cependant pas encore commencée.

6.3.3) Evaluation de l'unité rotationnelle

D'après ce que nous venons de voir, le temps de relaxation du fluorophore fixé sur un polystyrène peut se mettre sous la forme :

$$\rho = \rho_o + \alpha \cdot \eta \qquad \rho_o : \text{constante}$$

Afin d'évaluer les dimensions de l'unité rotationnelle responsable de la dépolarisation, nous calculerons le volume d'une sphère équivalente donnant la même variation du temps de relaxation avec la viscosité.

Pour une sphère, on aurait :

$$\rho_s = \frac{V \cdot \eta}{k \cdot T}$$

Le volume de la sphère équivalente est donc donné par :
$V = k \cdot T \cdot \alpha$.

On peut alors calculer la valeur de V pour les trois polymères étudiés, CP 2, CP 5 et CP 6. On trouve respectivement :

CP 2 : 7100 $\mathring{A}^3$
CP 5 : 7700 $\mathring{A}^3$
CP 6 : 5800 $\mathring{A}^3$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles qui avaient été déterminées par FREY, WAHL et BENOIT [87] par la méthode classique de polarisation de fluorescence.

L'unité rotationnelle correspondante est nettement inférieure à la molécule totale, mais cependant plus grande que le résidu monomère fluorescent.

6.4) Application de la méthode de polarisation de fluorescence à l'identification de copolymères

De l'équation (1), on déduit que plus le volume hydrodynamique V de l'unité de rotation est petit :

- plus la polarisation de la lumière émise est faible;
- plus la pente de la droite $\frac{1}{p} = f(\frac{T}{\eta})$ est accentuée.

L'étude de la polarisation de la fluorescence émise par une solution de macromolécules permet donc d'affirmer que le groupe fluorescent est effectivement lié au polymère. Par conséquent, cette méthode permet l'identification de certains copolymères, identiques à ceux que nous avons préparés.

Nous l'avons vérifié pour quelques-uns de ceux-ci. A titre de comparaison, nous avons mesuré, dans les mêmes conditions, la polarisation de solutions de diphénylanthracène.

Les résultats de ces mesures figurent d'une part dans les tableaux, pages 81 et 82, et d'autre part sur le graphique, page 83. Toutes les expériences ont eu lieu à la température de 20° C environ.

Sur le graphique, page 83, les droites correspondant à un copolymère apparaissent groupées et bien distinctes de celle du DPA.

Dans le cas le plus favorable, mis à part le copolymère CP 3, la polarisation p'_o est près de six fois plus forte pour un copolymère que pour DPA. Le résultat moins net obtenu pour CP 3 peut s'expliquer par les incidents survenus lors de sa préparation.

En conclusion, des mesures de polarisation de fluorescence permettent dans certains cas l'identification de copolymères. Cette méthode n'est bien entendu applicable que lorsque l'un des constituants est fluorescent et en très faible proportion (car lorsque le nombre de fluorophores augmente on assiste à une dépolarisation par transfert d'excitation). Mais dans ce cas, elle est, par sa sensiblité, l'une des seules utilisables.

CP 3

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	43,6
13,6	36,4
27,9	30,8
36,8	25,5
56,6	16,9
64,8	14,1

CP 4

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	25,11
14,1	21,71
27,8	17,92
37	15,35
58,3	9,65
65,7	7,90

CP 9

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	17,1
16,1	14,9
30,0	11,95
40,0	10,0
60,0	6,8
90,0	3,46

CP 10

% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	17,8
13,9	14,5
30	12,10
40	10,35
60	6,95
90	3,44

Taux de polarisation de quelques copolymères

Remarque : pour CP 2, CP 5 et CP 6, déjà étudiés, les tableaux correspondants se trouvent pages 70 et 74.

DPA

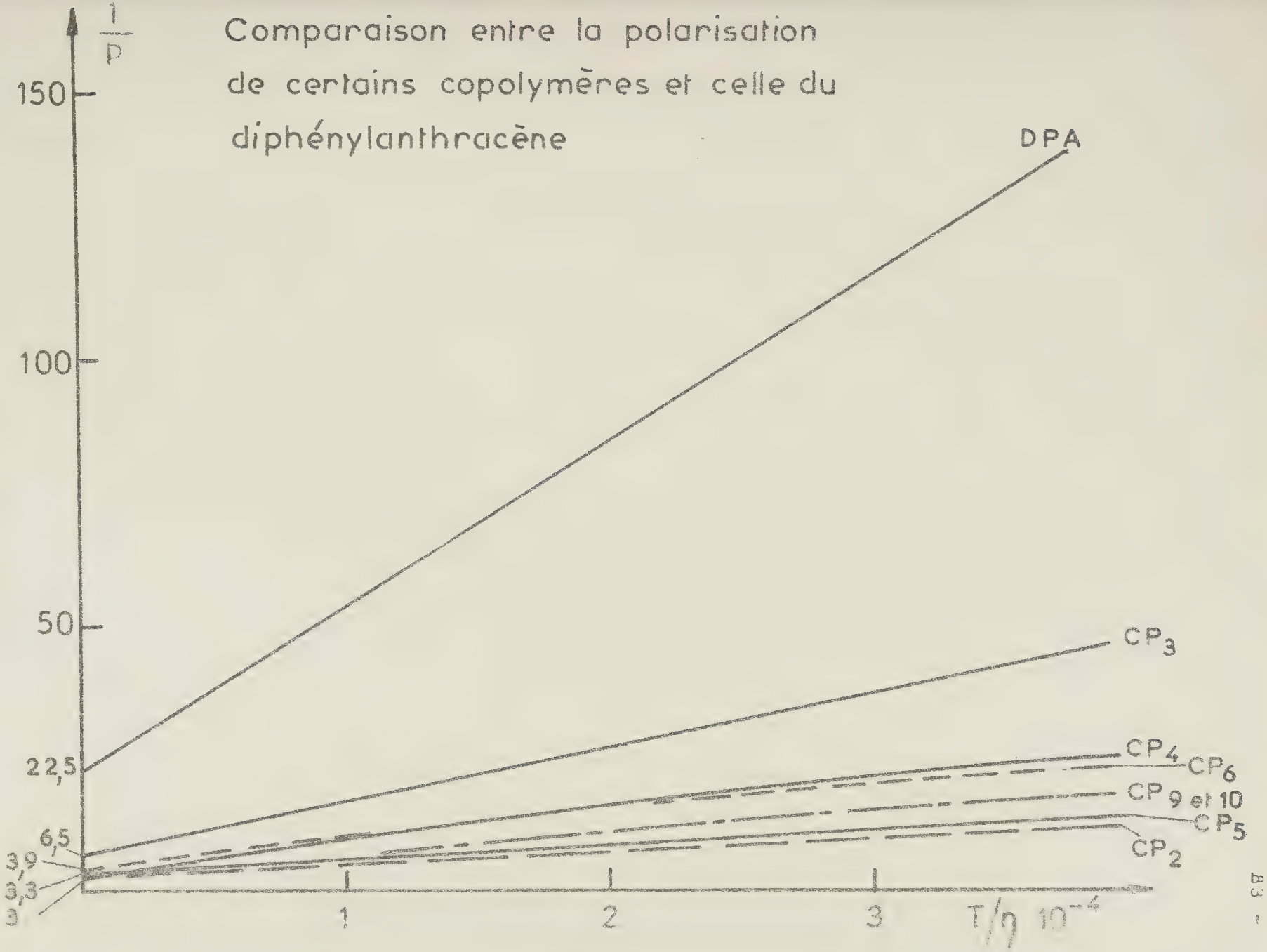
% Pyralène	$\frac{1}{p}$
0	126
17,8	126
30,2	90,5
39,4	77,1
60,5	48,4
70,5	3[illegible],7

Taux de polarisation du diphénylanthracène

Copolymère	p'_o
CP 2	0,312
CP 3	0,154
CP 4	0,330
CP 5	0,312
CP 6	0,256
CP 9	0,228
CP 10	0,330
DPA	0,045

Polarisation fondamentale des copolymères étudiés et du diphénylanthracène

- - - - - - - -


Comparaison entre la polarisation de certains copolymères et celle du diphénylanthracène
1/P
150
100
50
22,5
6,5
3,9
3,3
3
DPA
CP3
CP4
CP6
CP 9 et 10
CP5
CP2
1
2
3
T/η 10⁻⁴

7 - ETUDES DE PHOTOXYDABILITE

Dans l'introduction de ce mémoire, nous avons donné les détails expérimentaux nécessaires sur la pratique de la photoxydation, et du dosage, soit par la trompe de Sprengel, soit par spectrographie, de l'oxygène fixé.

Nous exposons donc tout de suite nos propres mesures dans ce domaine. Nous parlerons d'abord des essais comparatifs effectués sur le DPA, le SPA et le poly-SPA. Nous aborderons ensuite l'étude de la photoxydabilité des copolymères précédemment décrits.

7.1) Essais comparatifs

Les mesures sont faites sur des solutions à 1 g/l de substance dans le sulfure de carbone, soumises pendant environ 1 heure à l'irradiation.

De l'ensemble des essais effectués, nous avons extrait les plus significatifs; ils figurent dans le tableau ci-dessous. Le rendement est exprimé en g de photoxyde pour 100 g de substance photoxydable.

	DPA	SPA	poly-SPA
Rendement en % (puissance 1,5 kW)	24	27	28
Rendement en % (puissance 3 kW)	96	99	99

Le tableau montre que, dans les mêmes conditions opératoires, les trois substances se comportant à peu près de la même façon.

Ce résultat n'est pas étonnant pour le SPA. Les substituants en para sur un phényle n'ont pratiquement pas d'influence sur le comportement du noyau anthracénique : le

di-p-tolyl-9,10 anthracène, par exemple, se photoxyde comme le DPA.

Pour le poly-SPA, on aurait pu s'attendre, par suite de l'encombrement de la chaîne du polymère, à un rendement bien moindre, d'autant plus que par photoxydation, le cycle plan de l'anthracène devient gauche. Il faut donc supposer que les motifs SPA ont assez de liberté, les uns par rapport aux autres, pour que ce changement de configuration puisse s'effectuer pour chaque motif.

Libération de l'oxygène fixé : Là encore, le comportement des trois substances étudiées est identique. Dans le vide, elles libèrent tout l'oxygène fixé vers 180° C. Signalons toutefois que pour le polymère, le dégagement commence déjà vers 130° C, soit 20° plus bas que pour le DPA (environ 150°C).

7.2) Etude de la photoxydabilité des copolymères

7.2.1) Photoxydation de mélanges mécaniques

Le benzène ralentit considérablement le processus de photoxydation du DPA (page 7) . On peut penser que le PS des copolymères que nous nous proposons de photoxyder joue un rôle identique.

Nous avons donc étudié d'abord la photoxydation du DPA, dans les mêmes conditions que précédemment, mais en ajoutant des quantités croissantes de benzène (considéré en l'occurence comme motif élémentaire du PS), ou de PS (M_w = 56 000). A partir d'une certaine concentration dans le sulfure de carbone, le PS n'est d'ailleurs plus entièrement soluble et le benzène seul a alors été utilisé.

Conditions opératoires :

La concentration du DPA dans le sulfure de carbone, CS_2, est de l'ordre de 1 g/l. On irradie pendant environ 1 heure avec une puissance de 3 kW. La température du milieu est maintenue à 15° C.

L'opération terminée, on évapore l'ensemble à sec; puis on reprend par le benzène pour la détermination du rendement de la photoxydation par spectroscopie UV.

Remargue : La présence de PS nous a empêché de recristalliser les photoxydes obtenus. Il importait donc de contrôler que le léger résidu jaune laissé par le sulfure de carbone en s'évaporant, ne faussait pas les mesures spectroscopiques.

Ce solvant a donc été soumis à une opération de photoxydation dans les conditions précédemment décrites, et l'absorption mesurée aux U.V.

Le résultat montre qu'en général, l'erreur ainsi introduite est inférieure à 0,002 unité de densité optique, et donc négligeable.

Nous avons rassemblé les résultats de nos mesures dans le tableau suivant :

$\frac{C_6H_6 \text{ (ou PS)}}{CS_2}$ (g pour 100 cm^3)	Rendement en photoxyde %
0,07 (C_6H_6)	99,9
0,07 (PS)	
0,3 (C_6H_6)	99,9
0,3 (PS)	
1,9 (C_6H_6)	99
1,9 (PS)	98,4
5 (C_6H_6)	93,9
10 (C_6H_6)	81,2
50 (C_6H_6)	64
C_6H_6 seul	41,5

Le PS possède donc un comportement identique à celui du benzène. Lorsque la proportion de l'un ou de l'autre est inférieure à 2 %, ils n'ont guère d'influence sur la vitesse de photoxydation.

L'ordre de grandeur de la masse moléculaire a peu d'importance sur le rendement :

$\frac{PS}{CS_2}$ (g pour 100 cm^3)	Rendement en photoxyde %
1,9 (M_w = 56'000)	98,4
1,9 (M_w = $7,6.10^5$)	99,4

Concentration du DPA : 1 g/l
Durée . . . . . : 1 heure
Température . . . : 15° C

Ce fait se trouve d'ailleurs vérifié pour les copolymères (page 89).

Lorsque la concentration en DPA dépasse 1 g/l, le rendement baisse de façon non négligeable :

$\frac{PS}{CS_2}$ (g pour 100 cm^3)	Rendement en photoxyde %
1,9 (1 g/l)	99,4
1,9 (2,5 g/l)	88,2

M_{PS} . . . . . : $7,6.10^5$
Durée . . . . : 1 heure
Température . . : 15° C

Conclusion : La photoxydation des copolymères est possible dans les mêmes conditions que celle du polymère. On se placera à une concentration du PS dans le sulfure de carbone inférieure à 2 %, qui assure un rendement de l'ordre de 99 %.

7.2.2) Photoxydation de copolymères

En maintenant les conditions opératoires précédentes, nous avons soumis à la photoxydation un certain nombre de copolymères, différent aussi bien par leur masse moléculaire que par leur teneur en groupes photoxydables. Nous avons exprimé

cette teneur en grammes pour cent grammes de copolymère (% SPA).

L'opération terminée, on précipite le copolymère par le méthanol; une fois lavé et séché, il est remis en solution dans le benzène, pour la détermination du rendement en photoxyde.

Les résultats de ces mesures figurent dans le tableau ci-dessous :

Copolymère	M_w	% SPA	$\frac{PS}{CS_2}$ (g pour ^{2} 100 cm^3	Rendement en photoxyde %
CP 11	11 800	5,85	1,65	99,5
CP 16 f_3	44 800	17,5	1,66	95,5
CP 6 f_2	252 000	0,09	1,74	83
CP 2	10^6	0,8	1,66	97
CP 16 f_2	58 000	24,3	0,4	99,9

La photoxydation est donc presque complète pour tous les copolymères, sauf pour CP 6 où le résultat obtenu est moins satisfaisant.

Remarque : Quand on traite avec une puissance moitié de celle utilisée en général, le rendement décroît rapidement :

p = 1,5 kW

Copolymère	Rendement (%)
CP 6 f_2	0
CP 16 f_2	23,5

Enlèvement de l'oxygène : à 180° C sous vide, il y a départ de tout l'oxygène fixé.

7.3) Photoxydation à l'état solide

Nous avions observé que le DPA, adsorbé sur gel de silice, se photoxyde. Presque en même temps, d'autres auteurs ont signalé une photoréactivité accrue des composés polynucléaires, lorsqu'ils sont adsorbés sur gel d'alumine [14].

Ces observations nous ont amené à faire des essais de photoxydation sur des solides, et plus particulièrement sur des films. Nous avons commencé notre étude sur des copolymères du SPA avec le styrène et ne disposons encore que de peu de résultats.

L'intérêt que peut présenter le phénomène sur le plan pratique nous incite pourtant à les rapporter en ce qui concerne le copolymère CP 2.

Préparation d'un film :

On verse une solution concentrée du copolymère choisi, à l'intérieur d'une bague de téflon posée sur un bain de mercure. On fait s'évaporer le solvant très lentement. Le film ainsi formé est encore séché sous vide jusqu'à poids constant.

Nous avons ainsi préparé trois films, M 2, M 3 et M 4. Ils ont chacun une épaisseur moyenne de 0,07 mm.

Photoxydation :

Le film est introduit dans un récipient en verre où règne une atmosphère d'oxygène constamment renouvelé. L'ensemble plonge dans un bain d'eau froide courante et est éclairé

pendant un temps donné, avec les lampes habituelles, d'une puissance globale de 3 kW.

Avant et après une telle opération, on détermine le pourcentage de motifs SPA, qui permet de calculer le rendement de la photoxydation.

Nous avons vérifié qu'en l'absence de lumière, un film ne fixe pas d'oxygène : il s'agit donc réellement d'une photoxydation.

Enlèvement de l'oxygène :

A 50° C, sous vide, l'oxygène n'est pas libéré. Par contre, à 180° C, il l'est complètement et on retrouve la teneur initiale en motifs SPA.

Remarque : Nous nous sommes également assuré que la molécule de PS n'est pas altérée lorsqu'elle se trouve soumise aux traitements précédents : la photoxydation, suivie du chauffage à 180° C, n'amène aucune dégradation, poids de l'échantillon et masse moléculaire restant constants.

Résultats :

Après deux heures d'irradiation, les trois films ont fixé de l'oygène :

film	rendement en photoxyde (%)
M 2	58
M 3	59
M 4	37

Lorsqu'on augmente cette durée , le rendement augmente un peu :

Durée	rendement en photoxyde (%)
2 h	59
3 h	63,3

Film M 3

On peut, après avoir enlevé tout l'oxygène d'un film, le photoxyder à nouveau :

Film M 4 ; durée de chaque irradiation : 2 h

	rendement en photoxyde (%)
1ère. photoxydation	37
2ème photoxydation	30

Cet unique résultat ne permet pas d'affirmer qu'avec un nombre croissant de cycles, le rendement de la photoxydation baisserait, comme cela se passe pour le DPA.

Conclusion :

Les quelques résultats préliminaires que nous venons d'exposer établissent de façon nette que les copolymères PS-SPA sont également photoxydables à l'état solide.

D'autres essais qui doivent permettre d'acquérir une vue d'ensemble de ce nouveau phénomène, sont en cours.

* * *
* * * *

CONLUSION GENERALE

Nous avons réalisé la synthèse de plusieurs composés originaux dérivés du diphénylanthracène :

- le styryl-9 phényl-10 anthracène
- le p-éthylphényl-9 phényl-10 anthracène
- le distyryl-9,10 anthracène.

Le styryl-9 phényl-10 anthracène se polymérise en solution, sous l'influence de radicaux libres, en donnant un produit dont la masse moléculaire moyenne est d'environ 80 000.

Le même monomère, mélangé à du styrène donne dans des conditions semblables des copolymères statistiques dont la masse varie de 10^4 à 10^6 et de compositions diverses.

Nous avons également préparé des polystyrènes portant à une extrémité le groupe diphényl-anthracène.

Les produits précédents présentent une fluorescence intense en solution; les copolymères contenant une faible proportion de groupes diphénylanthracène sont également fluorescents à l'état solide.

Par une technique assez récente, nous avons mesuré la polarisation de fluorescence des solutions de copolymères. Les résultats obtenus concordent de façon satisfaisante avec ceux que fournit la méthode classique.

Les substances préparées fixent de l'oxygène sous l'influence de la lumière, que ce soit en solution étendue de sulfure de carbone, ou à l'état solide. Les photoxydes obtenus ont les propriétés de celui du diphényl-9,10 anthracène. Si les copolymères se photoxydent également, il faut, dans ce cas, tenir compte du fait que le polystyrène ralentit le phénomène au même titre que le benzène.

Nous avons également réalisé, et pour la première fois, la photoxydation de films de copolymère. Ils fixent l'oxygène sous l'influence de la lumière avec un rendement pouvant atteindre 60 % en quelques heures. Par chauffage, cet oxygène est libéré entièrement et ce cycle peut être reproduit.

* * * *
* * * * *

B I B L I O G R A P H I E

O - PHOTOXYDABILITE REVERSIBLE; DIPHENYL-9,10 ANTHRACENE

Articles généraux :

Ch. DUFRAISSE, Experientia, suppl. II (1955), 27
Conférence tenue au 14è. Congrès de Chimie Pure et Appliquée, Zürich (1955)

A. ETIENNE, Traité de Chimie Organique, tome XVII(2) 1299

1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE, P.M. DEAN, C.R.Acad. Sci., (1926) 182, 1440 et 1584

2) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE, C.R.Acad. Sci., (1935), 201, 280

3) Ch. DUFRAISSE, M. GERARD, C.R.Acad. Sci., (1935), 201, 428

4) A. WILLEMART, C.R.Acad. Sci., (1937), 205, 866
Bull. Soc. chim., (1938), 5,556

5) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ, C.R.Acad. Sci., (1939), 208, 1822
Bull. Soc. chim., (1942), 9, 171

6) I. GILLET, Thèse, Liège (1947)
C.R.Acad. Sci., (1948), 227, 853

7) Ch. DUFRAISSE, S. ECARY, C.R.Acad. Sci., (1946), 223, 735
S. ECARY, Ann. Chim., (1948), 3, 445

8) Ch. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON, O. POUCHOT,
C.R.Acad. Sci., (1965), 261, 3133

9) L. SONNENBERG, D.M. WHITE, J.amer.chem.Soc., (1964), 86, 5685

10) G.O. SCHENCK, K.G. KINKEL, H.J. MERTENS, Liebig's Ann. (1953) 584, 156

11) J.J. BASSELIER, C.R.Acad. Sci., (1964), 258, 2851

12) Ch. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON, C.R.Acad. Sci., (1967) 264-C, 516 (voir réf. 1 à 5 de cet article)

13) idem , C.R.Acad. Sci., (1967), 265-C, 310

14) L.M. AMY, M.E. HEROS, Bull. Soc.chim., (1966), 1766

15) Ch. DUFRAISSE, J. HOUPILLART, C.R.Acad. Sci., (1937), 205, 740

16) Ch. DUFRAISSE, I. GILLET, C.R.Acad. Sci., (1947),225, 191

17) Ch. DUFRAISSE, L. ENDERLIN, C.R.Acad. Sci., (1930), 191, 1321

18) L. ENDERLIN, C.R.Acad. Sci., (1935), 200, 912

19) C.S. FOOTE, S. WEXLER, J.amer.chem.Soc., (1964) 86, 3879,

20) idem, J.amer.chem.Soc., (1964), 86, 3880

21) E.J. COREY, W.C. TAYLOR, J.amer.chem.Soc., (1964) 86, 3881

22) Th. WILSON, J.amer.chem.Soc., (1966), 88, 2898

23) Ch. DUFRAISSE, J. LE BRAS, A. ALLAIS, C.R.Acad. Sci., (1943), 216, 383

Ch. DUFRAISSE, M. BADOCHE, C.L. BUTLER, C.R.Acad. Sci., (1943), 216, 344

24) Ch. DUFRAISSE, M. BADOCHE, C.R.Acad. Sci., (1935), 200, 1103

25) G. RIO, Communication personnelle

26) H. GUERIN, Traité de Manipulation et d'Analyse des gaz p. 43

27) A. HALLER, A. GUYOT, Bull. Soc. chim., (1904),797

28) T.D.S. HAMILTON, Photochem. Photobiol., (1964), 3(2), 153

29) E.J. BOWEN, Chemistry in Britain, (1966), 2, 249

30) B. STEVENS, Trans. Faraday Soc., (1955), 51, 610
" " " (1966), 62, 1525

31) M. FURST, H. KALLMANN, Phys. Rev., (1958), 109, 646

32) F.H. BROWN, M. FURST, H. KALLMANN, J.chem.Phys., (1958), 55, 688

33) W.H.MELHUISH, J.phys.Chem., (1961), 65, 229 ,(1964), 40, 1369

34) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE, C.R.Acad. Sci., (1935), 201, 280

35) E.A. CHANDROSS, F.I. SONNTAG, J.amer.chem.Soc., (1966), 88, 1089

36) K.D. GUNDERMANN, Ang. Chem., (1965), 77, 572

37) K.S.V. SANTHANAM, J.amer.chem.Soc., (1966), 88, 2669

38) L.O. WHEELER, K.S.V. SANTHANAM, A.J. BARD, J.phys. Chem., (1966), 70, 404

39) L.O. WHEELER, K.S.V. SANTHANAM, A.J. BARD, J.phys.Chem., (1967), 71, 2223

40) E.A. CHANDROSS, J.W. LONGWORTH, R.E. VISCO, J.amer.chem. Soc., (1965), 87, 3259

41) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ, Mme L. VELLUZ, Bull.Soc.chim. (1938), 1073

42) J. RIGAUDY, NGUYEN KIM CUONG, C.R.Acad. Sci., (1961) 253, 1705

43) E.D. BERGMANN, D. KATZ, J.chem.Soc., (1958), 3216

44) M. WILK, Z. für Naturf. (1960), 15a, 806

45) A. HELLER, G. RIO, Bull. Soc.chim., (1963), 1707

46) Ch. DUFRAISSE, J. PERRONNET, C.R.Acad. Sci., (1959), 249, 2687

47) KHA VANG THANG, C.R.Acad. Sci., (1961), 252, 3277

48) M. KLEINERMANN, L. AZARRAGA, S.P. McGLYNN, J.chem.Phys., (1962), 37, 1825

49) M. WILK, Z. Elektrochem., (1960), 64, 930

1 - TECHNIQUES

50) J.J. WIJS, Ber., (1898), 31, 750
Z.ang.Chem., (1898), 291

51) JOB, REICH, Bull. Soc.chim., (1923) 1416

52) E. STAHL, Dünnschicht-Chromatographie, Ed. Springer (1962)

53) G. MANECKE, W. STORK, Chem. Ber., (1961), 94, 3239

54) PREGL, ROTH, Quantitative org. Mikroanalyse (1958), 36

55) J. UNTERZAUCHER, Mikrochem., (1951), 36/37, 706

56) DUMAS-MONAR, Mikrochim. Act., (1965), 208

57) C. WIPPLER, G. SCHEIBLING, J.Chim.Phys., (1954), 51, 201

58) G. VALLET, Thèse, Strasbourg (1952)

2 - INTRODUCTION DU DPA COMME MOTIF ELEMENTAIRE

59) G. IZORET, Thèse, Paris (1962)

60) A.ETIENNE, G. ARDITTI, A. CHMELEVSKY, Bull. Soc. (1965) 669

61) R.H. MICHEL, J.Polymer Sci., (1964), A-2, 2533
" " " (1964), B-2, 163

62) D. KATZ, J.Polymer Sci., (1963), A-2, 1635

63) A. REMBAUM, HENRY, WAITS, Polymer Preprints (1963) (2), 109

64) A. EISENBERG, A. REMBAUM, J. Polymer Sci., (1964), B-2, 157

3-5 - SYNTHESE DU MONOMERE , D'HOMOPOLYMERES ET DE COPOLYMERES

65) J. PARROD, G. MEYER, C.R.Acad. Sci., (1966), 262-C, 1244

66) J. CAZES, C.R.Acad. Sci., (1958), 247, 1874

67) W. SCHLENK, E. BERGMANN, Liebig's Ann.Chem., (1928), 463, 150

68) Ch. DUFRAISSE, J. LE BRAS, Bull. Soc. chim., (1937), 349

69) B. HOUEL, C.R.Acad. Sci., (1960), 250, 2209

70) M. SZWARC, Nature, (1956), 178, 1168
Makromol.Chem, (1960), 35, 132

71) P. REMPP, Communication personnelle.

6 - FLUORESCENCE

72) F. WEIGERT, Verh. Deutschen. Phys. Ges., (1920), 23, 100

73) S.I. WAWILOW, W. LEWSCHIN, Z. Phys., (1923), 16, 135

74) M. MAGAT, T. BRECHBUHLER, J.Chim. phys., (1950), 47, 679

75) Y. NISHIJIMA, A. TERAMOTO, Reports on Progress in Polymer Phys. in Japan (1961)

76) Ph. WAHL, Thèse, Strasbourg (1962)

77) F. PERRIN, C.R.Acad. Sci., (1925), 180, 581
Ann. Phys., (1929), 12, 169

78) G. WEBER, J. Opt. Soc. Am., (1956), 46, 962

79) A. JABLONSKI, Z. Naturforsch., (1961), 16a, 1

80) Y. KOECHLIN, C.R.Acad. Sci., (1961), 252, 391,
Thèse, Paris (1961)

81) G. PFEFFER, H. LAMI,, G. LAUSTRIAT, A. COCHE, C.R.Acad. SCi., (1962), 254, 1035

82) R.K. BAUER, Z. Naturforsch., (1963), 18a, 718

83) Ph. WAHL, C.R.Acad. Sci., (1965), 260, 6891

84) Ph. WAHL, G. MEYER, J. PARROD, C.R.Acad. Sci., (1967), 264-C 1641

85) Ph. WAHL, C.R.Acad. Sci., (1966), 263-D, 1525

86) H. LAMI, G. PFEFFER, G. LAUSTRIAT, J. Phys., (1960), 27, 398

87) M. FREY, Ph. WAHL, H. BENOIT, J.Chim. Phys., (1964), 61, 1005

- - - - - - - - - - -

Propositions données par la Faculté
ou éventuellement, seconde Thèse :

"Ramans à Laser"

Strasbourg, le 14 juin 1968
Le Président du Jury,

R. LOMBARD

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 14 juin 1968

Pour le Doyen
L'assesseur,

J. BRENET